

Versuche zur Coronan - Darstellung

von
Wolfram Rieck
aus Königsberg/Ostpreußen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548420_0003

Versuche zur Coronan - Darstellung

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wolfram Rieck
aus Königsberg/Ostpreußen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fach-
bereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 31. 10. 1977

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. R.W. Saalfrank

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann,
danke ich herzlich für die große Geduld und das stete Interesse
am Entstehen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie, die mir durch Anfertigung von Spektren und C, H-Analysen geholfen haben.

Insbesondere danke ich Frau I. Meloch und Herrn J. Güntner für die Aufnahme der ^1H -NMR- bzw. Massenspektren.

Besonders danke ich Herrn Dr. A. Haag für seine anregenden Diskussionen über die Massenspektren der Schwefel-überbrückten Phane.

Für Schreibarbeiten danke ich Frau Wolff.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	Seite
1.	Definition der Coronane	1
2.	Theoretische Überlegungen zur Bildung möglicher Metallkomplexe des [3.3]-Coronans	2
2.1	HMO-Ansatz	4
2.2	CNDO/2-Rechnung	11
2.2.1	Das Ligandensystem mit allen benzoiden π -MO's	18
2.2.2	Das Ligandensystem mit den oberen sechs besetzten benzoiden π -MO's	24
B.	Allgemeiner Teil	
1.	Theoretische Aspekte alicyclischer Verbindungen	26
1.1	Ringstabilität	27
1.2	Ringbildungstendenz	28
2.	Präparative Konsequenzen für Cyclisierungsreaktionen	30
2.1	Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionen	30
2.2	Beeinflussung der Ringbildungstendenz	30
2.2.1	Durch Übergangsmetalle katalysierte Ringbildungen	30
2.2.2	Verdünnungsprinzip nach Ruggli	31
3.	Ausgewählte Methoden zur Bildung von C=C-Doppelbindungen	33
3.1	Reaktionen über Schwefel-organische Verbindungen	33
3.1.1	Umwandlung von Thioäther	33
3.1.1.1	Photolyse in Organophosphor-Lösungsmittel	33
3.1.1.2	Wittig'sche Thioätherumlagerung mit anschließendem Eliminierungsschritt	33
3.1.2	Darstellung über Thioätherderivate	35
3.1.2.1	Umsetzungen von Sulfon-Verbindungen	35
	a) Thermische SO_2 -Abspaltung	35
	b) Ramberg-Bäcklund-Reaktion	36
	c) Alternativen zur Ramberg-Bäcklund-Reaktion	38
	Einwirkung von LiAlH_4 in Dioxan	
	Reaktion mit Cu(II) -Salzen	
	Umsetzung mit Grignard-Verbindungen	

3.1.2.2	Reaktionsverhalten von Sulfoniumverbindungen	39
a)	Thermische Zersetzung von Schwefel-Yliden	39
b)	Die Stevensumlagerung mit nachfolgender Hoffmann-Eliminierung	39
3.2	Die Carbonylolefinierung nach Wittig	40
4.	Diskussion der Acht-Ringsynthesen mit Phosphor- organischen Verbindungen	44
4.1	Ablauf der Wittig-Reaktion	45
4.2	Die Triphenylphosphin-Abspaltung	47
5.	Mechanismus der Stevens-Umlagerung	48

C. Spezieller Teil

1.	Darstellung substituierter Dibenzo(a,e)cycloocten- Derivate	50
1.1	Über Phosphor-organische Verbindungen	50
1.1.1	Umsetzung des 3,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)- 2,5 dihydro-thiophen-1,1 dioxid-dibromid	50
1.1.2	Reaktion von 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis(triphenylphosphonium- chlorid)	52
1.1.2.1	Mit Phthalaldehyd	52
1.1.2.2	Mit 4,5-Dimethyl-phthalaldehyd	55
1.1.3	Einwirkung von Isonitropropan und Natriumäthylat auf Monophosphonium-Salze	58
1.1.4	Synthese der verwendeten Monophosphoniumsalze	63
1.1.4.1	(2-Brommethyl-4,5-dimethyl)-benzyl-triphenylphosphoniumbromid	63
1.1.4.2	2-Brommethyl-4,5-bis(carbomethoxy)benzyl- triphenylphosphoniumbromid	63
1.1.4.3	2-Brommethyl-4,5-bis(mesityloxymethyl)-benzyl- triphenylphosphoniumbromid	65
1.2	Über Schwefel-Organische Verbindungen	67
1.2.1	Reaktion cyclischer Sulfone unter Ramberg-Bäcklund Bedingungen	67
1.2.1.1	Mit 2,11-Dithia-6,7,15,16-tetramethyl[3.3]orthocyclophan- 2,2,11,11-tetroxid	67

1.2.1.1.1	Synthese des Sulfons	67
1.2.1.1.2	Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid	68
1.2.1.2	Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid auf 4,5-Dimethyl-1,3 dihydro-isothianaphthen-2,2 dioxid unter Bestrahlung	69
1.2.1.3	Mit 2,3,9,10-Tetramethyl-5,7 dihydro dibenzo[c, g] thionin-6,6 dioxid	71
1.2.1.3.1	Darstellung des Thionin-Derivates	71
1.2.1.3.2	Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid	75
1.2.2	Umsetzung des 6,7,15,16-Tetramethyl-2,11-dithia [3.3] orthocyclophan-disulfon unter reduktiven bzw. oxidativen Bedingungen	76
1.2.3	Umsetzungen mit 6,7,15,16-Tetramethyl-2,11-dithia [3.3] orthocyclophan	77
1.2.3.1	Überführung in das Bis(methylsulfonium)fluoroborat-Derivat und Anwendung der Boekelheid'schen Methode	77
1.3	Synthese von 2,3,8,9-Tetrabrommethyl-dibenzo(a, e)cycloocten	79
1.3.1	Bromierung des 2,3,8,9-Tetramethyl-dibenzo(a, e)cycloocten mit N-Bromsuccinimid	79
1.3.2	Bildung der Tetrabrom-Verbindung aus 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-di(chlormethyl)benzol	81
1.4	Darstellung von 2,3,8,9-Tetrakis(mercaptomethyl) dibenzo(a, e)cycloocten	84
2.	Vierfach Schwefel-überbrückte Phane	85
2.1	2,11,20,23-Tetrathia [3.3.3.3] (1,2,4,5)Cyclophan	85
2.2	2,11,30,33-Tetrathia [3.3.3.3] (1,2,4,5)Cyclo-(2,3,8,9)-dibenzocyclooctenophan	95
3.	Umsetzung von 2,5-Bis (diacetoxy)methyl -p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid)	101
D.	Tabellen-Übersicht	103
E.	Experimenteller Teil	144
F.	Literaturverzeichnis	194
G.	Zusammenfassung	200

A. Einleitung

1. Definition der Coronane

Die wannenförmige Konformation des Dibenzocyclooctatetraen ¹⁾ (Abb. 1) führte zu

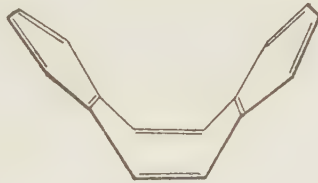
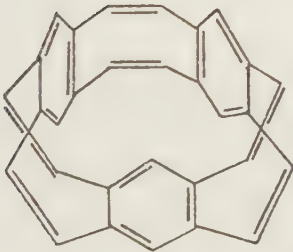


Abb. 1

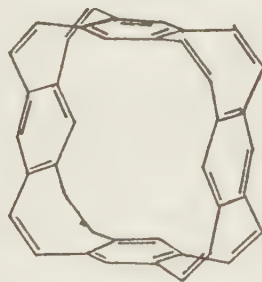
Überlegungen, wie sie zur Bildung größerer und, wie die Abbildungen 2 und 3 zeigen, in sich geschlossener Ringsysteme auszunutzen. Diese reifenförmigen Kohlenwasserstoffe ähneln in ihrer Struktur einer Krone. H.J. Bestmann bezeichnet daher diesen neuen Verbindungstypus als Coronane.



[3.3] Coronan

Abb. 2

Coronan mit einer 3-zähligen Drehachse. Punktgruppe: D_{3h}



[4.4] Coronan

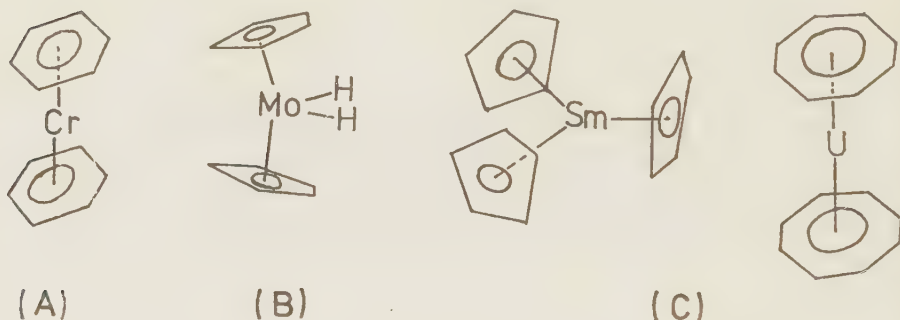
Abb. 3

Coronan mit einer 4-zähligen Drehachse. Punktgruppe: D_{4h}

Wegen der Symmetrieeigenschaften ist ihre Synthese nicht nur als Testsubstanzen für Molekülberechnungen reizvoll, sondern auch als mögliche Koordinationspartner in Metallkomplexen.

2. Theoretische Überlegungen zur Bildung möglicher Metallkomplexe des [3.3]Coronan

Überlegungen über die Art der Metallkomplexe der Coronane führen dazu, die sich aufdrängende Analogie zu den Metallocen-Verbindungen näher zu betrachten. In der Literatur gibt es eine Fülle von Beispielen für die ausgewählten "Sandwich"-Typen (A), (B) und (C), die in der Figur 1 schematisch dargestellt sind ²⁾.

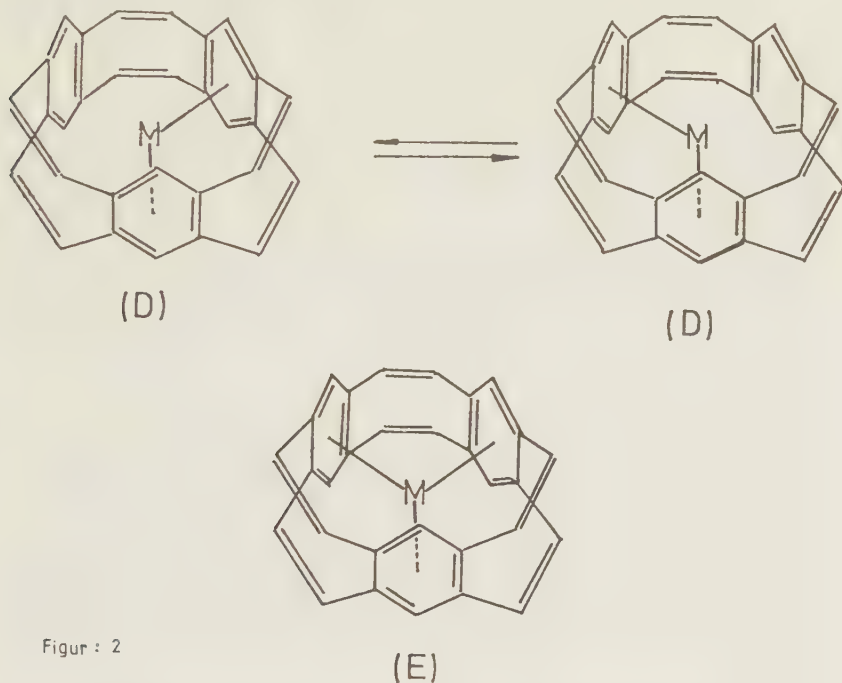


Figur 1

Bei diesen Verbindungen werden die Komplexliganden nur durch Wechselwirkung über das Metallatom in einer bestimmten Geometrie gehalten. Da im [3.3]Coronan durch den Bau des Moleküls die Anordnung der drei benzoiden *) Ligandensysteme fixiert ist, erschien es interessant, theoretisch

*) das Cyclopentadienyl-Anion und Benzol sind beides cyclische 6π -Elektronensysteme, die daher in ihren Komplexeigenschaften ähnlich sind ³⁾.

und, falls die Synthese des [3.3]Coronan gelang, auch experimentell zu überprüfen, ob und mit welchen Metallatomen im Zentrum sandwichartige Komplexe, wie sie in der Figur 2 dargestellt sind, möglich sind.*)



Figur : 2

Diese Komplexe wären dann die ersten Vertreter dafür, daß ein Metallatom unmittelbar mit drei Benzolringen in dieser Anordnung koordiniert ist.

*)

Hinweis für das Auge des Betrachters:

Die Benzolringe stehen stets senkrecht zur Papierebene. Die Perspektive der beiden unteren Strecken des hinteren Cyclooctatetraen-Ringes ist leider falsch bei diesen Handzeichnungen getroffen. Sie müssen anstatt nach "oben" verkürzt nach unten zeigen. Für diesen Hinweis danke ich Herrn Dr. A. Haag vom hiesigen Institut.

Die Einbeziehung eines fluktuierenden Metallkomplexes (D) in die Überlegung ist insofern nichts Neues, als "fluktuierende Systeme" eine wohlbekannte Tatsache in der metallorganischen Chemie sind ⁴⁾.

Um eine Aussage über die Bildungsmöglichkeit der Komplexe (D) und (E) machen zu können, gibt es verschiedene Wege. Der gebräuchlichste ist der von Roald Hoffmann in die Literatur eingeführte Ansatz über eine Extended-Hückel-Rechnung ⁵⁾.

Da ein Extended-Hückel-Programm für ein so hoch dimensioniertes Molekül wie es das [3.3] Coronan darstellt, noch nicht zur Verfügung stand, wurde von der Geometrie des Liganden-Systems ausgegangen und die für die Komplexbildung relevanten π -MO's des [3.3] Coronan einmal mit Hilfe der Gruppentheorie und eines speziellen HMO-Ansatzes zum anderen mit Hilfe einer CNDO/2 Rechnung*) ermittelt. Durch eine Symmetrie-Betrachtung an den π -Liganden-Orbitalen und den Metall-Orbitalen eines Übergangselements wurde dann eine qualitative Aussage über die denkbaren Metallkomplexe (D) und (E) des [3.3] Coronans versucht**).

2.1 HMO-Ansatz

Da diese Rechnung in der Diplom-Arbeit ⁶⁾ ausgeführt wurde, soll hier nur kurz darauf eingegangen und die wesentlichen Ergebnisse gebracht werden.

Das Auffinden der in dem 30-dimensionalen $\mathcal{D}_{3h}$ -Vektorraum (Basisvektoren Ψ_i ($i = 1 \dots 30$) sind die verbleibenden p-Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren) vorhandenen G-invarianten Unterräume erfolgte durch Ausführung der Symmetrie-Operationen der $\mathcal{D}_{3h}$ -Punktgruppe auf die einzelnen Basisvektoren.

Man erhielt so die reduzierbare Darstellung (Γ) die mit Hilfe der Reduktionsformel ⁷⁾ und der $\mathcal{D}_{3h}$ -Charakterentafel in die irreduziblen Darstellungen (Γ_i) : A_1' , A_2' , E' , A_1'' , A_2'' und E'' zerlegt wurde:

$$\Gamma = 3A_1' + 2A_2' + 2A_1'' + 3A_2'' + 5E'' + 5E'$$

*) Eine vorbereitete ab-initio-Rechnung scheiterte aus mißlichen Gründen.

**) In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß H.C. Longuet-Higgins und L.E. Orgel, J. chem. Soc. 1956, 1969 bei ihrer Aussage über die Stabilisierung von Cyclobutadien durch Übergangsmetalle ähnlich vorgegangen sind.

Da der $\mathcal{D}_{3h}$ -Vektorraum (V) sich als direkte Summe seiner G-invarianten Unterräume (U_i) ergibt und diese wiederum nur Vektoren gleicher irreduzibler Darstellungen enthalten, folgte:

$$V = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + U_5 + U_6$$

$$\text{mit } U_1 = (3A_1') \quad U_3 = (5E') \quad U_5 = (3A_2'')$$

$$U_2 = (2A_2') \quad U_4 = (2A_1'') \quad U_6 = (5E'')$$

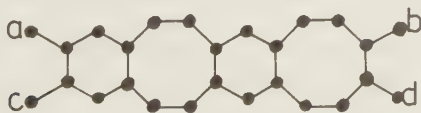
Durch diese Zerlegung erreichte man, daß die Säkulardeterminante 30. Grades faktorisiert werden konnte in zwei 3. Grades, zwei 2. Grades und zwei (2×5) Grades.

Die Gruppenorbitale $\phi(r_i)$, die sich nach den oben genannten irreduziblen Darstellungen transformieren, ergaben sich aus der Einwirkung der zu diesen Symmetrietypen gehörenden orthogonalen Idempotente des Zentrums der Gruppenalgebra auf jede einzelne Basisfunktion Ψ_i .

Die Linearkombination der so ermittelten Gruppenorbitale ($\phi(r_i)$) vom gleichen Symmetrietyp führte dann zu der π -MO-Funktion $\Psi(r_i)$, deren relative Energiewerte zueinander mit Hilfe der konventionellen Hückel-MO-Methode ^{8.)} ermittelt wurden. Die hierfür notwendige exakte Separation in ein σ - und π -Elektronensystem ermöglichte sich nur dadurch, daß man der Rechnung primär eine ebene Hückel-Topologie zugrunde legt, wie sie in der Figur 3 dargestellt ist, dann aber für die Resonanzintegrale β_{ab} und β_{cd} den Wert 1β annimmt.

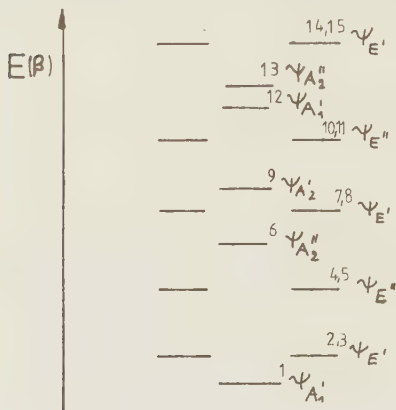
Was bedeutet dieser "Trick" geometrisch?

Doch wohl nichts anderes, als daß man sich auf einer Kugeloberfläche befindet, zu der die betrachteten p-Orbitale senkrecht stehen und diese Anordnung wiederum kommt den geometrischen Verhältnissen im [3.3] Coronan schon recht nahe.



Figur 3: Die zur Berechnung der $\mathcal{E}_i$ -Werte angenommene ebene Hückel-Topologie
Die schwarz gezeichneten Punkte sollen die senkrecht zur Papierebene stehenden p-Orbitale symbolisieren.

Die auf dieser Grundlage ermittelte relative energetische Reihenfolge der besetzten π -MO-Funktionen ist in der Figur 4 dargestellt:



Figur 4: Die energetische Sequenz der besetzten π -MO $\psi(\Gamma_i)$ mit der Annahme einer ebenen Hückel-Topologie ermittelt.

Naturgemäß kann aus diesem Ansatz nicht ohne erneute Vereinfachung gesagt werden, welche der besetzten π -orbitale benzoiden und welche mehr Cyclooctatetraencharakter ^{*)} haben.

Diese Aussage ist notwendig.

Bedenkt man, daß der Abstand eines Metallatoms im Zentrum des [3.3] Coronan zur Cyclooctatetraeneinheit bei einem angenommenen, allgemein gleichen, C-C-Bindungsabstand von 1,392 Å (siehe Figur 9, Seite 13) ungefähr 3,2 Å beträgt, und ergibt sich aus der Rechnung, daß die obersten besetzten π -MO's mehr Cyclooctatetraencharakter haben, dann sind, wegen des großen Abstandes, kaum Metallkomplexe des [3.3] Coronan möglich mit nur einem Metallatom.

Ein Hinweis über die Art der π -MO's ergibt sich, wenn die Quadrate der berechneten Koeffizienten (c_i) in den jeweiligen $\psi(\Gamma_i)$ -Funktionen untereinander nach ihren Beträgen verglichen werden.

^{*)} Unter "Cyclooctatetraencharakter" wird das Verhalten aller Äthylenbrücken verstanden.

Dieses Vorgehen sei an dem untersten besetzten Orbital (${}^1\psi_{A_1'}$) erläutert:

$${}^1\psi_{A_1'} = \sum_{i=1}^{30} c_i \varphi_i$$

mit

Atom- zentren	C_1, C_2, C_3 C_4, C_5, C_6	C_7, C_8, C_9 C_{10}, C_{11}, C_{12} C_{13}, C_{14}, C_{15} C_{16}, C_{17}, C_{18}	$C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{22}$ $C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}$ $C_{27}, C_{28}, C_{29}, C_{30}$
Koeffi- zienten	0,1743	0,2163	0,1460
Quadrate der Koeffizienten	0,030	0,046	0,021

(Zur Bezifferung der einzelnen Atomzentren siehe Figur 8, Seite 11).

Man erkennt deutlich, daß die Koeffizienten am Benzolgerüst ($C_1 - C_{18}$) vorherrschend sind und damit ein stärkeres Gewicht in der ${}^1\psi_{A_1'}$ Wellenfunktion haben als die Koeffizienten in den jeweiligen Äthylenbrücken ($C_{19} - C_{30}$). Aufgrund dieser Tatsache wurde diesem π -MO mehr benzoider Charakter zugesprochen. (Daß dieses Vorgehen berechtigt war, konnte durch die unten zu besprechende CNDO/2 Rechnung bestätigt werden.)

Eine analoge Betrachtung an den anderen besetzten $\psi(\Gamma_i)$ -Funktionen führte zu dem in der Figur 5 schematisch dargestellten Befund. Danach hat das oberste besetzte π -MO nicht eindeutig stärkeren "Cyclo-octatetraen" Charakter. (Für ${}^{15}\psi_E$ und ${}^{14}\psi_E$ sind die mit Hilfe des Fortran IV Programmes erhaltenen Koeffizienten in der Figur 6 zusammengefaßt.

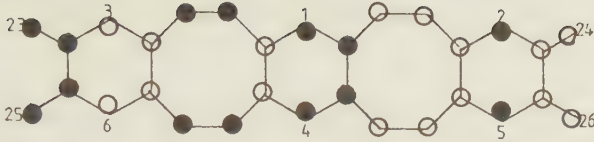
E	14 $\psi_{E'}$ — 15 $\psi_{E'}$	benzoider Charakter $\approx$ cyclooctatetraen Charakter		
	— 13 $\psi_{A_2''}$	benzoider Charakter > cyclooctatetraen Charakter		
	— 12 $\psi_{A_1'}$		<	
	10 $\psi_{E''}$ — 11 $\psi_{E''}$		>	
	— 9 $\psi_{A_2'}$		>	
	7 $\psi_{E''}$ — 8 $\psi_{E''}$		<	
	— 6 $\psi_{A_2''}$		<	
	4 $\psi_{E''}$ — 5 $\psi_{E'}$		$\approx$	
	2 $\psi_{E'}$ — 3 $\psi_{E'}$		>	
	— 1 $\psi_{A_1'}$		>	

Figur 5: $\psi(\Gamma_i)$ zugeordnet zu benzoiden- bzw. "cyclooctatetraen" Charakter.

Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als es den Trend aufzeigt, daß im [3.3]Coronan das benzoide Gerüst gleichermaßen in das Komplexgeschehen eingreift. Ohne den auf Seite 5 beschriebenen Ansatz könnte diese Aussage nicht gemacht werden.

So zeigt eine Betrachtung des Molekül-Modells (siehe Abb. 2, Seite 1), daß die p-Orbitale an den Äthylenbrücken und denen im Benzol fast senkrecht zueinander stehen. Dies bedeutet aber, daß man die π -Orbitale des [3.3]Coronan sich aufgebaut denken kann aus den drei isolierten Benzol-Fragmenten und sechs Äthylen-Resten. Ebenfalls aus dem Molekül-Modell folgt, daß die Wechselwirkung zwischen zwei übereinander liegender Äthylenbrücken geometrisch viel günstiger ist, als die zwischen zwei Benzol-Ringen und dies führt dann zu der in der Figur 7 dargestellten Situation, wonach das oberste besetzte π -MO mehr von den Äthylenbrücken bestimmt wird.

$14\psi_{E'}$



Atom-
zentrum

1	4	2	5	3	6	7	13	8	14	9	15	10	16	11	17
---	---	---	---	---	---	---	----	---	----	---	----	----	----	----	----

Koeffi-
zienten

0,004	0,170	-0,175	0,246	-0,110	-0,135	-0,245	-0,202	0,100	-0,202	-0,287	0,284	0,192	0,094	-0,082	
-------	-------	--------	-------	--------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	-------	-------	-------	--------	--

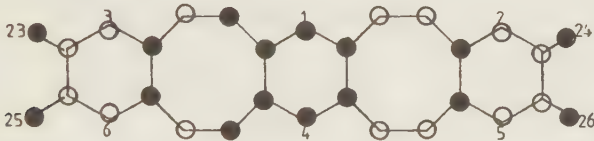
Atom-
zentrum

12	18	19	21	20	22	27	29	28	30	23	25	24	26		
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--

Koeffi-
zienten

0,100	-0,202	-0,287	0,284	0,192	0,094	-0,082									
-------	--------	--------	-------	-------	-------	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

$15\psi_{E'}$



Atom-
zentrum

1	4	2	5	3	6	7	13	8	14	9	15	10	16	11	17
---	---	---	---	---	---	---	----	---	----	---	----	----	----	----	----

Koeffi-
zienten

0,199	-0,103	-0,096	0,014	-0,220	0,206	0,025	0,200	-0,225	-0,211	-0,056	-0,069	0,220	0,276	0,280	
-------	--------	--------	-------	--------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	-------	-------	-------	--

Atom-
zentrum

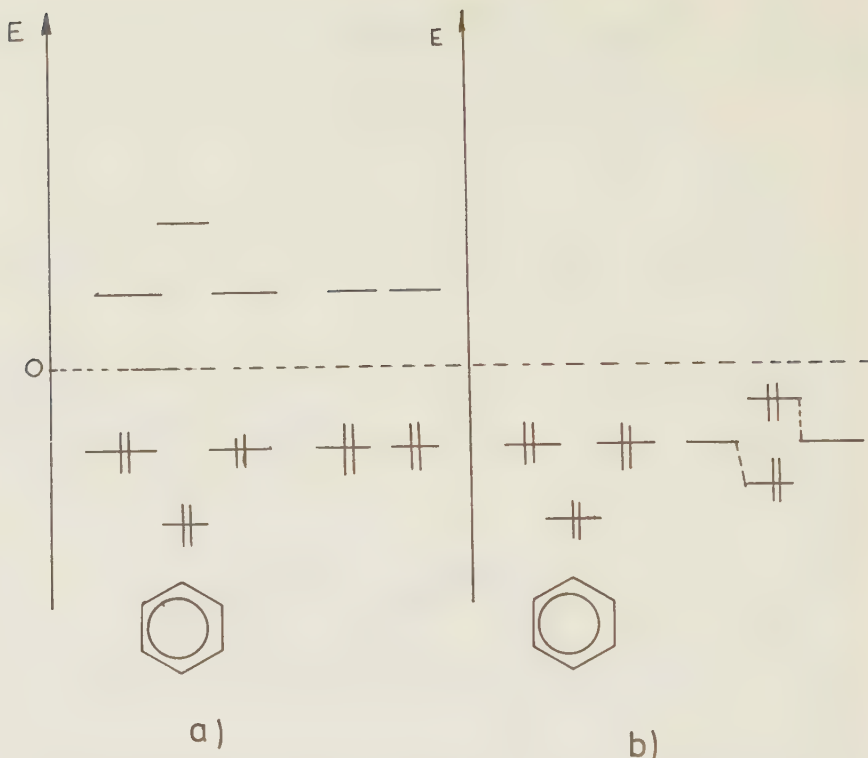
12	18	19	21	20	22	27	29	28	30	23	25	24	26		
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	--

Koeffi-
zienten

-0,225	-0,211	-0,056	-0,069	0,220	0,276	0,280									
--------	--------	--------	--------	-------	-------	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Figur 6: $14\psi_{E'}$ und $15\psi_{E'}$ -Funktion schematisch dargestellt in der ebenen

Hückel-Topologie; schwarz (bzw. weiß): positives (bzw. negatives) Vorzeichen der Wellenfunktion.



Figur 7: Schematische Darstellung des Hückel-MO-Schemas von Benzol und 2 Äthylen-Molekülen *)

a.) ohne Wechselwirkungsbetrachtung

b.) bei größerer Wechselwirkung zwischen den beiden Äthylen-Brücken.

Mit der diskutierten Hückel-MO-Rechnung und der Tatsache, daß im Photoelektronenspektrum von cis-Stilben **) das erste Band durch Anregung aus einem mehr benzoiden π -MO erfolgt, ergibt sich für die Komplexeigenschaften des [3.3] Coronans der Hinweis, daß diese vom Benzol-System her geprägt werden.

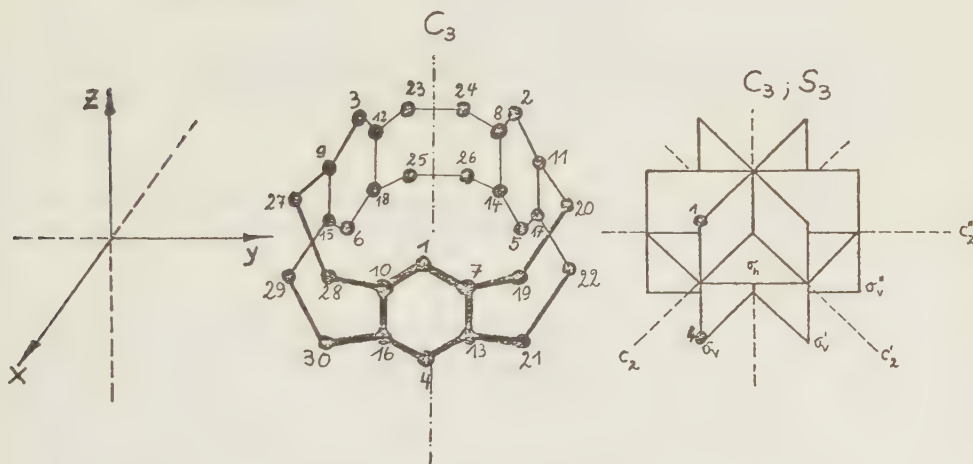
*) Im HMO-Ansatz haben die obersten besetzten Orbitale von Benzol und Äthylen die gleiche Energie.

**) J. P. Maier und D. W. Turner, J. chem. Soc., Faraday Trans. 2., 196 (1973)

Dies bedeutet dann, daß ein im Zentrum befindliches Metallatom nicht mehr 3,18 Å vom Liganden-System, sondern nur noch 2,2 Å, ein für Metall-Komplexe erträglicher Abstand, entfernt ist.

Um eine exaktere Aussage über die Art der π -MO's im [3.3]Coronan und ihre energetische Sequenz zu erhalten, wurde eine CNDO/2 Rechnung durchgeführt.

2.2 CNDO/2 Rechnung *)



Figur 8: Die Bezifferung des Kohlenstoffgerüstes (P_i^C ; $i = 1 \dots 30$) im [3.3]Coronan. Für den am Kohlenstoff vorhandenen Wasserstoff (P_i^H ; $i = 1 \dots 6$; $i = 19 \dots 30$) gilt jeweils die Ziffer des entsprechenden Kohlenstoffatoms. Symmetrieelemente der D_{3h} -Punktgruppe ⁹⁾. Koordinatenursprung im Zentrum des Moleküls

*) Herrn Dr. P. Otto, Institut für Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Durchführung der reinen Computer-Rechnung.

Da für die Berechnung der Koordinaten kein Programm zur Verfügung stand, mußten diese einzeln ermittelt werden.

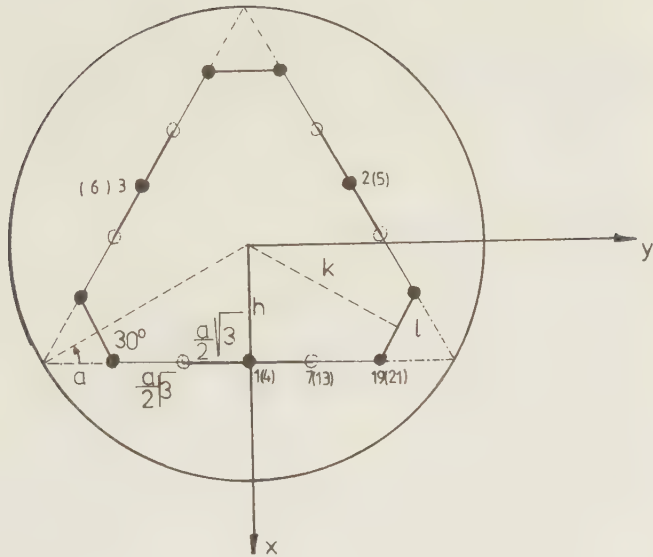
Die Symmetrie des Moleküls stellte hierbei eine große Hilfe dar; denn wie man sich leicht überzeugt, müssen für die Kohlenstoffatome die Koordinaten von nur drei (gewählt wurden die Punkte P_1^C ; P_7^C ; P_{19}^C) und für die Wasserstoffatome die Koordinaten von nur zwei (gewählt wurden die Punkte P_1^H ; P_{28}^H) Atomzentren bestimmt werden. Die Raumangabe der übrigen Punkte ergibt sich dann durch Einwirkung der zu den Symmetrie-Operationen (gewählt wurden C_3 , σ_{xz} , σ_{xy}) gehörenden Transformationsmatrizen auf diese fünf Punkte.

- Festsetzung:
1. Zur Vereinfachung wurde der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffzentren allgemein als $a = 1,392 \text{ \AA}^\circ$ angenommen *).
 2. Als Bindungsabstand der C-H-Bindungen wurde der Wert $b = 1,089 \text{ \AA}^\circ$ *) bzw. mit a ausgedrückt, $b = 0,7823 \cdot a$, benutzt.
 3. Als Bindungswinkel im Benzol und von den unmittelbar vom Benzol ausgehenden Bindungen wurde der Wert $\alpha = 120^\circ$ verwendet.

Die Berechnung der Koordinaten von P_1^C , P_7^C , P_{19}^C und P_1^H sowie die Bestimmung des Abstandes des Benzolzentriums und des Zentriums der von den Punkten P_{19}^C , P_{20}^C und P_{21}^C aufgespannten Ebene zum Zentriums des [3.3] Coronan's geht aus der Figur 9 hervor. Die Koordinaten des Punktes P_{28}^H konnten über eine Vektorkette ermittelt werden.

Die über diesen Weg ermittelten Raumkoordinaten des [3.3] Coronans sind auf Seite 103 und 104 aufgeführt.

*) Bindungsabstände des Benzols



$$\operatorname{tg} 30^\circ = \frac{h}{a + a\sqrt{3}}$$

$$\cos 30^\circ = \frac{a + a\sqrt{3}}{k + l} \quad \text{mit } l = a \cdot \cos 30^\circ$$

$$h = 1,5773 \text{ a}$$

$$k = 2,2887 \text{ a}$$

$$P_1^C = \begin{pmatrix} 1,5773 \\ 0,0000 \\ 1,0000 \end{pmatrix}; \quad P_7^C = \begin{pmatrix} 1,5773 \\ 0,8660 \\ 0,5000 \end{pmatrix}; \quad P_{19}^C = \begin{pmatrix} 1,5773 \\ 1,7320 \\ 1,0000 \end{pmatrix}; \quad P_1^H = \begin{pmatrix} 1,5773 \\ 0,0000 \\ 1,7823 \end{pmatrix}; \quad P_{28}^H = \begin{pmatrix} 2,2135 \\ -2,009 \\ 1,3673 \end{pmatrix}$$

Figur 9: Koordinatenberechnung der Punkte P_1^C , P_7^C , P_{19}^C , P_1^H und P_{28}^H
Berechnung der Zentrumsabstände (h, bzw. k).

Die schwarzen sowie hellen Kreise symbolisieren die Atomzentren.
Angabe sind die Punkte, 1, 2, 3, 7, 19 (oberhalb der xy-Ebene)
und 4, 5, 6, 13, 21 (unterhalb der xy-Ebene).

Bei der Durchführung des CNDO/2 Programms¹⁰⁾ ergab sich eine grundlegende Schwierigkeit. Dieses Rechenprogramm ist ein "all-valence" Verfahren und für das [3.3] Coronan mit der Summenformel $C_{30}H_{18}$ bedeutet dies, wenn für jedes Kohlenstoffatom die $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ sowie für den Wasserstoff die $1s$ -Funktion eingesetzt wird, daß die Rechanlage für einen Basissatz von 138 Funktionen die Koeffizienten bestimmen muß. Dies überstieg aber die Kapazität des benutzten Rechners *).

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde für jedes $=\overset{H}{\underset{\curvearrowright}{C}}$ Strukturelement im [3.3] Coronan die isoelektronische Gruppierung $=\bar{N}-$ eingeführt und damit der Basissatz auf 120 Funktionen herabgesetzt. Dieses Vorgehen ist berechtigt, denn das CNDO/2-Verfahren liefert für die Elektronegativität der $2s$ -Funktionen des Stickstoffatoms und des Kohlenstoffatoms sowie für die $1s$ -Funktion des Wasserstoffatoms die Werte (in eV):¹¹⁾

$$-\frac{1}{2} (J_{2s(N)} + A_{2s(N)}) = 19,13 \quad J: \text{ Ionisierungspotential}$$

$$-\frac{1}{2} (J_{2s(C)} + A_{2s(C)}) = 14,01 \quad A: \text{ Elektronenaffinität}$$

$$-\frac{1}{2} (J_{1s(H)} + A_{1s(H)}) = 7,17$$

Man erkennt, daß die Summe der Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff ungefähr gleich dem Wert für Stickstoff ist. Des weiteren sind die Coulomb-Terme V_{ij} ** im CNDO/2 Verfahren für Kohlenstoff $V_{C(2s)C(2s)} = V_{C(2p_x)C(2p_x)} = V_{C(2p_y)C(2p_y)} = V_{C(2p_z)C(2p_z)} = 19\text{eV}$; Stickstoff ($V_{N(2s)N(2s)} = V_{N(2p_x)N(2p_x)} = V_{N(2p_y)N(2p_y)} = V_{N(2p_z)N(2p_z)} = 16\text{eV}$) und Wasserstoff ($V_{H(1s)H(1s)} = 20\text{eV}$) annähernd gleich. Weiterhin ergibt eine Betrachtung der effektiven Kernladungszahlen (Z_M) für die $2s$, $2p$ Elektronen vom Kohlenstoff und Stickstoff *** sowie für Wasserstoff(1s), daß die Summe aus Kohlenstoff und Wasserstoff ungefähr gleich ist dem Wert für Stickstoff:

$$Z_M (C+H) = 4,25 \quad Z_M (N) = 3,9$$

*) CDC-Cyber des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg

**) Die Coulomb-Terme V_{ij} stellen die Abstoßung zwischen den Elektronen im gleichen Orbital dar.

***) Sie wurden nach den Slater-Regeln bestimmt ⁹⁾.

Diese Abschätzungen führen aber zu einer Aussage über die Integrale $U_{\mu\mu}^{(1)}$.

$U_{\mu\mu}$ ist ein Ausdruck für die kinetische und potentielle Energie eines Elektrons im einfach besetzten Orbital ψ_μ im Feld über einer abgeschlossenen Elektronenschale (core):

$$U_{\mu\mu} = \int \psi_\mu \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_M \right) \psi_\mu dv$$

Da die CNDO/2 Rechnung hierfür

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (J_\mu + A_\mu) - (Z_M - \frac{1}{2}) V_{ii}$$

J_μ = Ionisierungspotential

A_μ = Elektronenaffinität

setzt, folgt, daß $U_{\mu\mu}$ für die Gruppierung $= \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ ungefähr gleich der von $= \bar{N}$ - ist.

Berücksichtigt man noch, daß aus der Geometrie des Moleküls nur eine geringe Wechselwirkung des lone-pair-Orbitals mit dem π -Elektronensystem zu erkennen ist, so folgt damit, daß das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die bei dieser Rechnung interessierenden MO's mit π -Charakter haben.

Aus den 69 besetzten MO-Funktionen (da jedes C-Atom 4e-, jedes N-Atom 5e- besitzt, ist die Gesamtzahl der Elektronen 138) des so gerechneten [3.3] Coronans wurden mit folgender Überlegung die π -MO's und damit ihre Einordnung in benzoiden und nicht-benzoiden Charakter ermittelt.

Jede MO-Funktion im Molekül ergibt sich als Summe aus den 4 Orbitalen an den 30 Atomzentren (Z_i):

$$\psi = \sum_{i=1}^{30} (c_i 2s_i) Z_i + \sum_{i=1}^{30} (c_i 2p_{xi}) Z_i + \sum_{i=1}^{30} (c_i 2p_{yi}) Z_i + \sum_{i=1}^{30} (c_i 2p_{zi}) Z_i$$

Da in einem "all-Valence" Verfahren am [3.3] Coronan keine reinen π -, σ - bzw. nichtbindende Orbitale (im Fall der vorliegenden Rechnung) auftreten können,

sondern immer mehr oder weniger große Beimischungen der $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ -Funktionen der einzelnen Atomzentren auftreten, diene als Maß zum Auffinden der π -ähnlichen Orbitale ein Vergleich der numerischen Werte der einzelnen Koeffizienten bzw. exakter ihrer Quadrate.

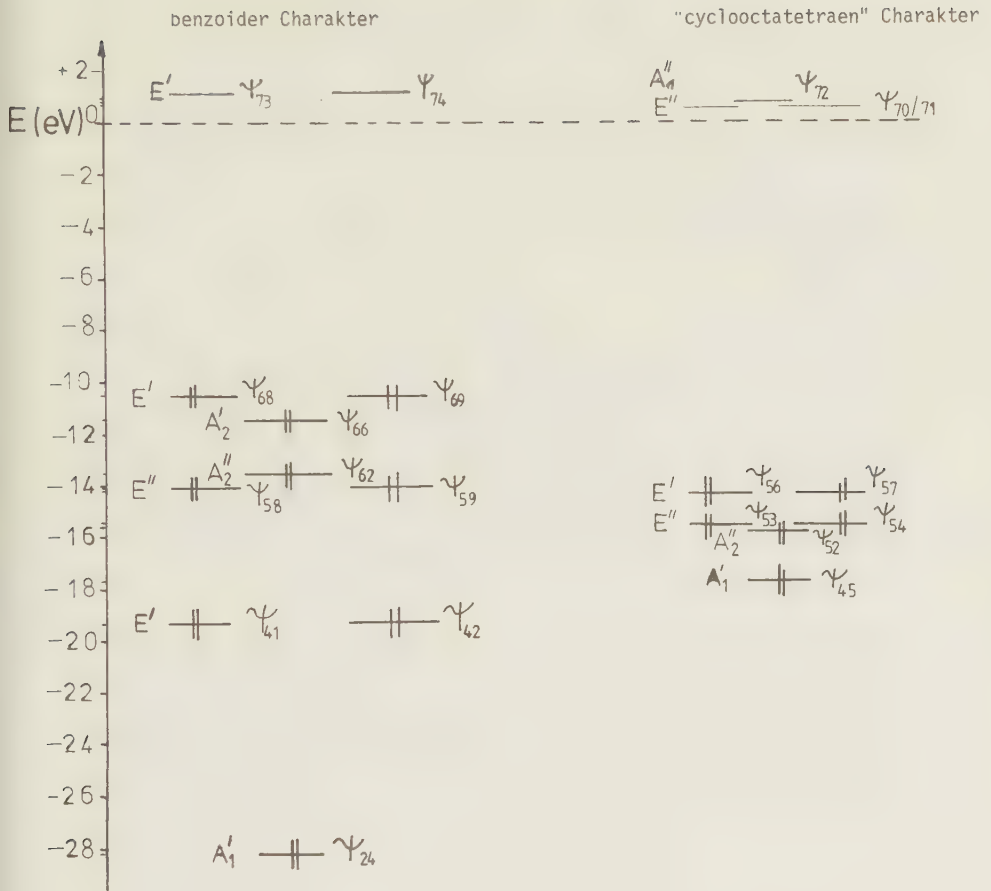
Wie eine Betrachtung der Figur 8 (Seite 11) lehrt, mußte aber noch ein weiteres Kriterium berücksichtigt werden. π -Orbitale sind bekanntlich dadurch charakterisiert, daß sie senkrecht zur Molekülebene stehen.

Im Falle des [3.3] Coronan bedeutete dies, daß für die Punkte P_1 , P_7 , P_{10} und P_{13} die Koeffizienten der p_x -Komponente, für die Punkte P_2 , P_3 , P_5 , P_6 , P_8 , P_9 , P_{11} , P_{12} , P_{14} , P_{15} , P_{17} und P_{18} eine Linearkombination der p_x und p_y -Anteile jeweils an den einzelnen Atomzentren zu berücksichtigen waren. Für die Punkte P_{19} , P_{20} , P_{21} und P_{22} ergibt sich eine Abschätzung des Beitrages für ein π -Orbital aus der Linearkombination der p_x , p_y und p_z Komponente an den einzelnen Atomzentren, wobei der p_z -Anteil immer größer sein mußte. Der Beitrag der Punkte P_{23} , P_{24} , P_{25} und P_{26} zu einer π -MO-Funktion folgte schließlich aus einer analogen Betrachtung der Linearkombination der p_x und p_z (größerer Anteil) Komponenten. Im Abschnitt D. sind die nach diesem Verfahren ermittelten π -MO-Funktionen schematisch dargestellt in den Figuren 15-33. Zusätzlich findet man dort die Tabellen mit den zugehörigen Koeffizienten.

Als Ergebnis der CNDO/2 Rechnung (siehe Figur 10, Seite 17) erhält man den Befund, daß die obersten besetzten π -MO's eindeutig benzoiden Charakter haben und damit als Grundlage der Komplexeigenschaften nur die Benzol-ähnlichen π -MO's des [3.3] Coronans in Betracht zu ziehen sind.

Des weiteren fällt bei der Betrachtung der Figur 10 die große Energiedifferenz zwischen den Orbitalen $\psi_{41/42}^*$ und $\psi_{58/59}$ (sie liegt in der Größenordnung von ungefähr - 5 eV) auf. Auch kann nicht mehr eindeutig von einem LUMO-Orbital gesprochen werden, sondern wir haben ein LUMO-Band vorliegen. Dieses Ergebnis führte dazu, die Komplexeigenschaften des [3.3] Coronan einmal mit dem gesamten π -System und dann mit dem aus den π -MO's ψ_{58} , ψ_{59} , ψ_{62} , ψ_{66} , ψ_{68} und ψ_{69} gebildeten zu betrachten.

*) Eine "ab-initio" Rechnung an $C_{30}H_{18}$ wird andere Energiewerte liefern, als die in der Figur 10 deshalb auch bewußt nur grob angegebenen Werte, aber die Relation zwischen den einzelnen Energie-Niveaus gibt auch diese Rechnung in der Größenordnung richtig wieder und dies wurde nur gefordert.



Figur 10: π -MO-Schema des [3.3]Coronans ermittelt auf der Grundlage des Ersatzes der $\equiv C^H$ Gruppierungen durch die isoelektronische Gruppe $\equiv N^-$. Es sind nur die fünf untersten unbesetzten Niveaus aufgeführt. Zusätzlich sind die Mulliken- Symmetriesymbole angegeben.

2.2.1 Das Ligandensystem mit allen benzoiden π -MO's

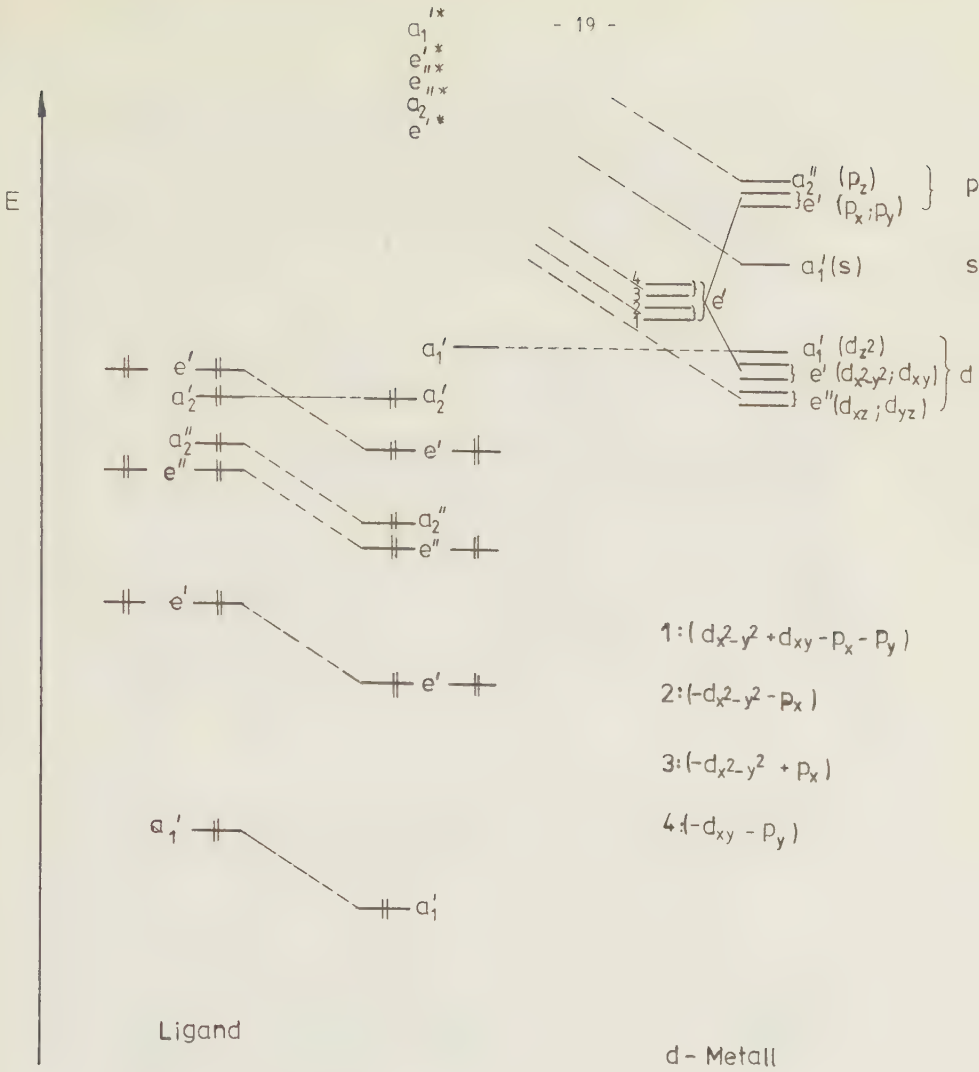
Die Stabilisierung von 9 besetzten π -Orbitalen eines Neutral-Liganden durch Komplexbildung mit einem Metall läßt wenig an ein Hauptgruppen-Element denken.

Es wurde deshalb das Augenmerk auf die Übergangsmetalle gelenkt und hierbei das Verhalten der d- und f-Metalle betrachtet.

2.2.1.1 d-Metalle

Benutzt man zur Auswahl der am ehesten geeigneten d-Metalle die Edelgas Regel ¹²⁾ (sie macht qualitativ plausibel, warum z.B. Dibenzol-Chrom stabil ist), so führt dies auf solche mit der äußeren Elektronenkonfiguration $(n-1)d^1ns^2$ und $(n-1)dns^2$. Das vorliegende Erfahrungsmaterial im Verhalten der $(n-1)d^1ns^2$ Elemente gegenüber π -bindende aromatische Liganden schloß diese aber sofort aus. So gibt es zum Beispiel $(\pi-C_6H_6)_2Ti$, aber vom Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium keine solche Verbindung ²⁾.

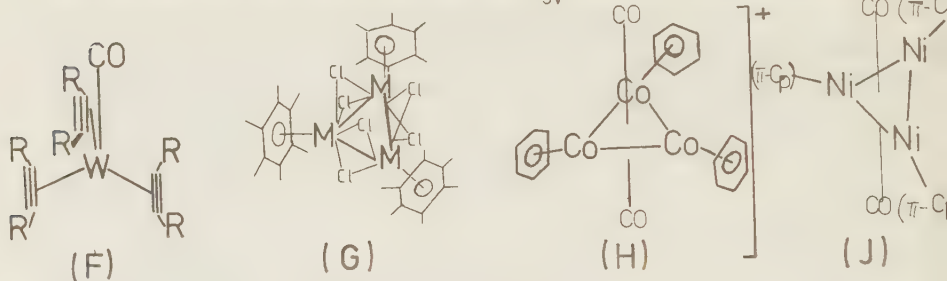
Da es eine bekannte Tatsache ist, daß bei den Übergangsmetallen die Verbindung eines Elements bei seinen höheren Homologen instabiler oder gar nicht mehr gebildet wird, so ist z.B. Dibenzol-Chrom stabil, aber Dibenzol-Wolfram mehr instabiler und reaktiver ¹³⁾, wurde das Verhalten von Ti^{4+} im Ligandenfeld des [3.3] Coronan untersucht. Das qualitative Ergebnis ist in der Figur 11 niedergelegt.



Figur 11: Qualitatives, auf der Grundlage von Symmetrie-Betrachtungen ermitteltes MO-Schema für Ti^{4+} und [3.3]Coronan

Danach sollte die Komplexierung des Ti^{4+} durch das [3.3] Coronan zum $([3.3]Coronan Ti)^{4+}$ möglich sein. Obwohl das Titan kein Orbital besitzt, das sich nach dem Symmetrietyp a_2' transformiert, damit das Ligandensystem durch Wechselwirkung mit dem Metall sein a_2' Orbital nicht zusätzlich stabilisieren kann, spricht dies nicht gegen den [3.3]Coronan-Komplex.

Es gibt genügend Beispiele in der Literatur, bei dem die durch Symmetrie ausgeschlossene Überlappung einer besetzten Liganden-Bahnfunktion nicht bedeutet, daß dieser Komplex nicht gebildet wird. So hat zum Beispiel der in der Figur 12 gezeigte Wolfram-Komplex auch eine besetzte a_2' Ligandenfunktion, die keine Überlappungsmöglichkeit mit den Metall-Orbitalen besitzt und trotzdem läßt sich diese Verbindung (mit e_{3v} -Symmetrie) leicht darstellen



Figur 12: Aus der Literatur ausgewählte Metallkomplexe. Die Literaturangaben zu den Verbindungen findet man im Text.

Gegen die Bildung des Titan-Komplexes spricht auch nicht, daß das Metall keine Möglichkeit zur Rückbindung hat. Diese "back-Donation" ist nicht unbedingt erforderlich, wie zum Beispiel die Verbindung $(\pi-Cp)_2TaH_3$ zeigt, in der das Ta-Atom auch keine besetzten, nichtbindenden π -Bahnfunktionen hat, die zur Rückbindung in ein antibindendes π^*-MO des Liganden erforderlich sind¹⁶⁾.

Der Einwand, daß für das Ti^{4+} -Ion der Abstand zum Ligandensystem zu klein ist, läßt sich auch entkräften. So zeigt eine Extended-Hückel Rechnung von R. Hoffmann am hypothetischen $[\eta(Cp)_3Ti]^+$ Komplex, daß dieser auch mit einem in die Rechnung eingesetzten Ti-C Abstand von 2,32 Å stabil sein sollte¹⁷⁾.

Gegen die Bildung vom hypothetischen $([3.3] \text{Coronan Ti}^{4+})$ spricht, daß ein hochgeladenes Komplexkation mit nur einem Metallatom im Zentrum entsteht. Diesen Befund kann man etwas dadurch mindern, daß unter Ausnutzung des Lewis-Säure Charakters des a_1' -Orbitals *) der Komplex $([3.3] \text{Coronan TiX})^{3+}$ betrachtet werden kann, aber auch hier ist eine Stabilisierung des Kations erfahrungsgemäß durch Anionen schwierig ^{19) 20)}.

Zieht man daher in die Überlegung eine niedrige Oxidationsstufe des Titans in Betracht, so führt dies zwangsläufig auf einen Titan-cluster Komplex.

E.O. Fischer et al ²¹⁾ berichten von der Synthese der Titan-, Zirkon- und Niob-Verbindung (G) (siehe Figur 12, Seite 20), bei denen man eine Metall-cluster Struktur anzunehmen hat, wie die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $(\text{Me}_6\text{C}_6)_3 \text{Nb}_3\text{Cl}_6 \text{Cl}$ zeigt ²²⁾. (Der Nb-Nb Abstand beträgt in dieser Verbindung 3,33 Å.) Zwar fehlt von der entsprechenden Titan-Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse, aber man kann von der Voraussetzung ausgehen, daß der Ti-Ti Abstand in der gleichen Größenordnung liegen wird. Dies bedeutet aber, daß für eine analoge hypothetische Titan-cluster Verbindung $([3.3] \text{Coronan Ti}_3\text{Cl}_6)\text{Cl}$ die Dimensionen im $[3.3] \text{Coronan}$ dafür zu klein sind.

Auf der Suche nach einem Aromaten-Metallcluster-Komplex mit kleineren Metall-Metall Abständen, findet man die von E.O. Fischer et al ^{23) 24)} dargestellten Kobalt- und Nickelkomplexe (Figur 12, (H) und (J) Seite 20).

Da keine Röntgenstrukturanalyse von diesen Verbindungen veröffentlicht wurde, ist man auf die Strukturdaten ähnlich gebauter Komplexe angewiesen. So beträgt der Kobalt-Kobalt Abstand in der Verbindung $\text{Ø C-Co}_3(\text{CO})_6(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_3$ 2,44 Å° und der Abstand Co-C(Mesitylen) 2,14 Å° ²⁵⁾. Aus diesen beiden Daten wird eindeutig klar, das auch für solche Komplexe die Dimensionen im $[3.3] \text{Coronan}$ zu klein sind.

2.2.1.1 f-Metalle

Der niedrige kovalente Bindungscharakter in den Verbindungen $(\text{Cp})_3\text{La}$ ^{26) 27)} und $[(\text{COT})_2\text{La}]\text{K}$ ²⁸⁾ für die Lanthaniden Elemente, ließen diese als mögliche Komplexpartner wenig sinnvoll erscheinen.

* In diesem Zusammenhang sei auf die Erklärung für den hohen Lewis-Säure-Charakter der $(\text{Cp}_3)\text{M}$ (M: Lanthaniden) Verbindungen durch R.D. Fischer hingewiesen ¹⁸⁾.

Von den bisher bekannten Aromaten-Komplexen der f-Elemente bilden nur die Elemente Uran, Neptunium und Plutonium gegenüber Wasser stabile Produkte der Zusammensetzung $M(COT)_2^{2a)}$). Es wurde daher mit Hilfe eines qualitativen MO-Schemas untersucht, ob Uran (U^{4+}) und [3.3] Coronan mögliche stabile Komplexe bilden. Dazu war es vorerst notwendig, die irreduziblen Darstellungen der f-Orbitale für die D_{3h} -Punktgruppe zu bestimmen. Mit Hilfe der Gruppentheorie und der im Buch von H.L. Schläfer und G. Gliemann ⁷⁾ angegebenen Charaktere $\chi_1(\mathcal{R})$ (1: Bahndrehimpuls, $\mathcal{R}$: Symmetrieelement der Punktgruppe D_{3h}) ließen sich diese ermitteln zu:

$$\Gamma = A_1' + A_2'' + A_2' + E' + E''$$

Welche der f-Orbitale sich nach diesen irreduziblen Darstellungen transformieren, konnte dem Artikel von H.G. Friedmann et al. ³⁰⁾ entnommen werden, da hier für die D_{6h} -Punktgruppe das Symmetrieverhalten der f-Orbitale angegeben ist.

Mittels der Reduktionsformel für reduzierbare Darstellungen ⁷⁾ erhält man das Ergebnis ***):

$$\begin{aligned} A_1' &\longrightarrow f_{x(x^2-3y^2)} ; A_2'' \longrightarrow f_z^3 ; A_2' \longrightarrow f_{y(3x^2-y^2)} \\ E' &\longrightarrow (f_{xz^2}; f_{yz^2}) ; E'' \longrightarrow (f_{xyz}; f_{z(x^2-y^2)}) \end{aligned}$$

Zu dem in der Figur 13 gezeigten MO-Schema soll noch einmal gesagt werden, daß es keinen Anspruch auf eine quantitative Aussage erhebt, da naturgemäß im Rahmen der vorliegenden qualitativen Modell-Betrachtung weder etwas über die genaue Lage der Metall-Orbitale noch etwas über die tatsächliche Energieabsenkung der symmetrie-adaptierten Komplex-MO's etwas ausgesagt werden kann.

Trotz dieser Einschränkung läßt sich aus der Figur 13 (Seite 23) erkennen:

1. Das Uran kann mit Hilfe seines besetzten e' -Orbitals ($-f_{xz^2}-d_{x^2-y^2}$; $-f_{yz^2}-d_{xy^2}$) eine Rückbindung zum Ligandensystem (im LUMO Band befindet sich ein leeres benzoides e'' -Orbital) betätigen.
2. Mit Hilfe der beiden unbesetzten a_1' Orbitale kann das Uran 2 Anionen (z. B. Halogen) in den Komplex einbauen.

*) COT: Cyclooctatetraen-dianion.

**) der Charakter $\chi_1(\mathcal{R})$ wurde mit Hilfe der Beziehung $\chi_1(i, C_6^5)$ ermittelt.

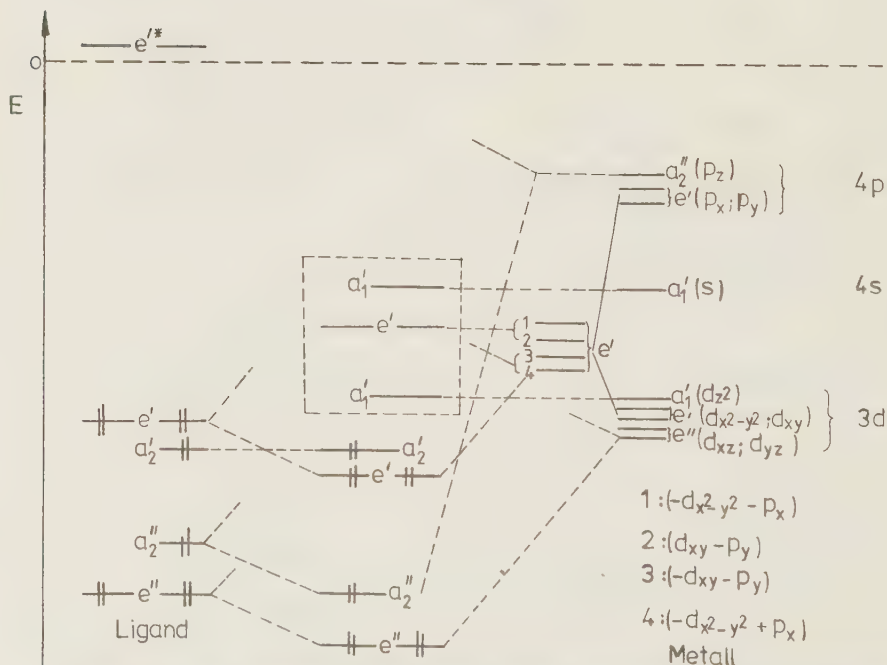
***) es wurden die Bezeichnungen für den "allgemeinen Satz" verwendet ³⁰⁾.

Daß man für den Komplex einen Triplett-Zustand voraussagt, ist beim Uran nichts Ungewöhnliches. So zeigt $\text{U}(\text{COT})_2$ ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,43 \text{ BM}$ ($9,56^\circ\text{K}$)³¹⁾.

Auch der Abstand [3.3] Coronan-Zentrum zum Kohlenstoff (Benzolring) von $2,6 \text{ \AA}$ (er läßt sich mit Hilfe des Wertes $h = 2,2 \text{ \AA}$; Figur 9, Seite 13 und der Bindungslänge $a = 1,392 \text{ \AA}$ bestimmen), würde nicht gegen den Komplex sprechen, da eine Röntgenstrukturanalyse an $\text{U}(\text{COT})_2$ für den Abstand U-C einen Wert von $2,648 \text{ \AA}$ liefert^{32) 33)}. Mit dem möglichen Einbau von 2 Anionen erhalten wir als Komplexkation die hypothetische Verbindung $([\text{3.3}]\text{Coronan UX}_2)^{2+}$. Diese könnte aber beim Uran stabil sein.

2.2.2 Das Ligandensystem mit den oberen sechs besetzten benzoiden π -MO's

Stellt man das qualitative MO-Schema für den allgemeinen Fall auf, daß die Liganden-Orbitale mit den verfügbaren Orbitalen eines 3d-Elements in Wechselwirkung treten, so erhält man die in der Figur 14 gezeigte Situation.



Figur 14: Qualitatives, auf der Grundlage von Symmetrie-Betrachtungen ermitteltes MO-Schema für den allgemeinen Fall der Wechselwirkung der sechs oberen besetzten π -MO's des Liganden mit den Orbitalen eines 3d-Elements.

Mit dem Verhalten der umrahmten Orbitale in der Figur 14 bei der Besetzung durch Elektronen der 3d-Elemente läßt sich nun eine Aussage über mögliche Metallkomplexe ableiten.

Das e' Orbital ($-d_{x^2-y^2}-p_x; d_{xy}-p_y$), das mit maximal 4 Elektronen besetzt werden kann, hat durch Rückbindung mit dem e' Orbital im LUMO-Band des Liganden die Möglichkeit zur Stabilisierung. Es wird also in seiner Energielage abgesenkt. Füllt man auch das a_1' -Orbital (d_{z^2}) auf, so hat man zwei und bei der weiteren Besetzung von a_1' (s) sogar drei Komplex-MO's vor sich, die nicht durch Wechselwirkung von Ligand und Metall zusätzlich stabilisiert sind. Dieser Extremfall ist sicher eine energetisch ungünstige Konstellation und man kann davon ausgehen, daß maximal nur sechs Elektronen von einem d-Element geliefert werden. Berücksichtigt man noch die Erfahrung, daß bei Aromaten-Komplexe mit nur einem Metallatom Komplexkationen mit nur höchstens zweifach positiver Ladung stabil sind²⁰⁾, so erhält man als Metallpartner die Elemente bzw. Ionen: Ti^0 , V^+ , Cr^{2+} ; Cr^0 , Mn^+ und Fe^{2+} . Von diesen soll hier nur das Cr^{2+} näher betrachtet werden, da für eine fundierte Aussage über einen möglichen Cr^0 -Komplex einerseits eine genauere Kenntnis der Energielage der d-Orbitale in Relation zu den Liganden-Orbitalen notwendig ist und zum anderen das energetische Verhalten des a_1' -Orbitals (d_{z^2}) im Ligandenfeld besser gekannt werden muß. Beide Kriterien können aber im Rahmen dieser Modell-Rechnung schwer abgeschätzt werden und daher muß dieser interessante Fall einer Extended-Hückel Rechnung vorbehalten werden.

Für das Cr^{2+} Ion ist eine Aussage eher möglich. Hier könnte wiederum unter Ausnutzung des Lewis-Säure Charakters der beiden a_1' -Orbitale der Primär-Komplex stabilisiert werden zu den Verbindungen ($[3.3]$ Coronan CrX_2) und ($[3.3]$ Coronan CrX)⁺ $\bar{X}$ (X: z.B. Halogen)

Plan zur Coronan-Darstellung

Die Arbeitshypothese zur Beschreibung der Coronan-Moleküle, in ihnen als Bausteine Benzol und Cyclooctatetraen in einer bestimmten, systematischen Verknüpfung zu sehen, legte die Hauptrichtung des Synthesekonzepts fest. Es erschien wünschenswert, Derivate des in 2,3 - und 8,9-Stellung substituierten Dibenzocyclooctens darzustellen und von diesen Substanzen ausgehend die gesuchten Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren.

Parallel dazu wurde versucht, geeignete Benzolverbindungen zu finden, bei denen in einem Reaktionsschritt die Chance zur Bildung der Coronane unmittelbar möglich sein sollte (siehe Abschnitt C. 3).

B. Allgemeiner Teil

1. Theoretische Aspekte alicyclischer Verbindungen

34)35) 36) 37)38)

Bei der Synthese von Alicyclen ergeben sich sowohl aus der thermodynamisch erklärten Ringstabilität als auch aus der kinetisch definierten Ringbildungstendenz präparative Konsequenzen, auf die anhand der Cycloalkane und hier insbesondere der mittleren carbocyclischen Ringe näher eingegangen werden soll.

1.1 Ringstabilität

Die Abb. 4 zeigt die Verbrennungswärmen der Cycloalkane³⁶⁾, bezogen auf Cyclohexan als Bezugssubstanz, gegen die Ringgröße aufgetragen.

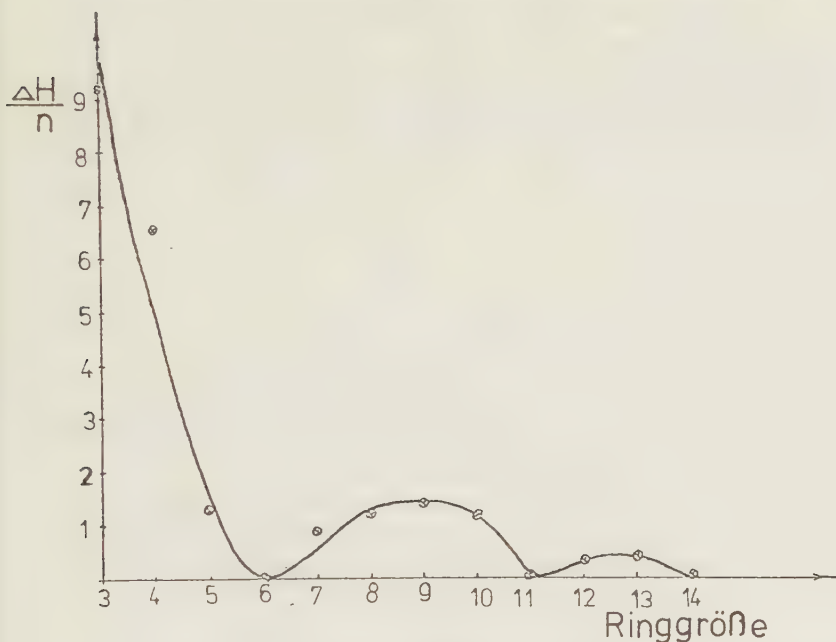


Abb. 4

Verbrennungswärme in kcal/Mol gasförmigen Cycloalkans,
geteilt durch die Zahl von dessen Methylengruppen.

Wie die graphische Darstellung zeigt, ist der Gang der Verbrennungswärmen nicht allein mit Hilfe der klassischen Spannungstheorie zu verstehen, sondern es müssen neben der Bayer-Spannung noch konformative Effekte wesentlich die Ringstabilität beeinflussen.

So erklärt sich das Minimum der Verbrennungswärme beim Cyclohexan dadurch, daß das Molekül im Grundzustand nicht eben gebaut ist (eine Voraussetzung bei der Bayer'schen Spannungstheorie), sondern daß es die spannungslose Sesselkonformation einnimmt, bei der alle benachbarten Methylenwasserstoffe die

energiearme anti-Konformation zueinander einnehmen können.

Das Molekül kann also in idealer Weise im Grundzustand ekliptische Konformationen vermeiden.

Noch ein weiterer konformativer Effekt hat im Cyclohexan sein Minimum, nämlich die Stoll'sche Pressung, auch Transanularspannung genannt³⁹⁾, die die van der Waal'sche Abstoßung bei starker Annäherung nicht benachbarter Wasserstoffe von Methylengruppen berücksichtigt.

Winkelspannung, Pitzer- und Transanularspannung bewirken, daß bei den mittleren Ringen die Verbrennungswärmen höher sind als bei den großen und 5- bis 7-gliedrigen Ringen und damit die Ringstabilität kleiner als bei diesen ist.

1.2 Ringbildungstendenz

Die Leichtigkeit eines Ringschlusses ist abhängig von der Differenz der freien Enthalpie des acyclischen Ausgangsproduktes und der freien Enthalpie des Übergangszustandes, der zum cyclischen Produkt führt³⁶⁾.

Eine Betrachtung des Eyring'schen Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante (k) einer Reaktion zeigt, welche zwei Größen im wesentlichen die freie Aktivierungsenthalpie und damit proportional die Ringbildungstendenz bestimmen:

$$k \sim e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Bei den Cyclisierungsreaktionen kann besonders der Entropiefaktor als Maß der Wahrscheinlichkeit für die zum Ringschluß notwendige Annäherung der beiden Kettenenden interpretiert werden.

Diese Deutung macht plausibel, warum mit steigender Kettenlänge und Ringgröße die Aktivierungsentropien für einen Ringschluß stetig ungünstiger werden. Den Ausdruck für die Aktivierungsenthalpie in der Eyring'schen Gleichung kann man mit dem Spannungsfaktor in Beziehung bringen, der, wie in B. 1.1 gezeigt wurde, sich beim Fortgang vom Sechsring bis zum Neunring nachteilig auf eine Ringbildung auswirken muß. Die Ringbildungstendenz, wie sie

sich aus dem Zusammenwirken von Wahrscheinlichkeitsfaktor und dem Spannungsfaktor ergibt, geht aus der Abb.5 ⁴⁰⁾ hervor.

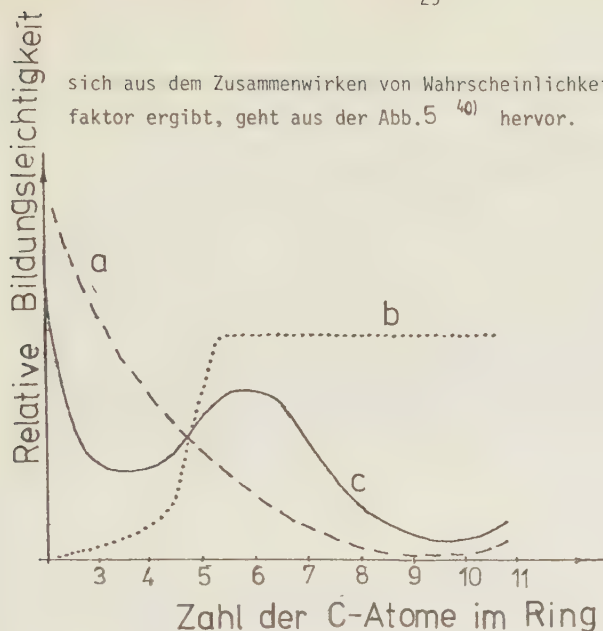


Abb.5

Ringbildungstendenz in Abhängigkeit von Distanzfaktor und Spannungsfaktor

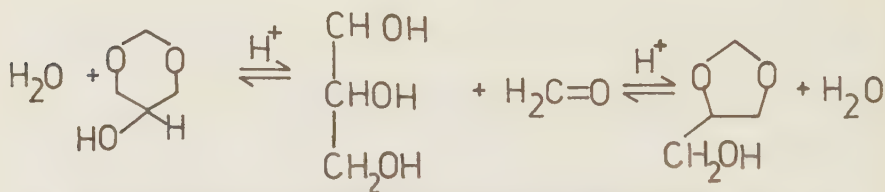
- a : Distanzfaktor (Wahrscheinlichkeitsfaktor)
- b : Spannungsfaktor
- c : tatsächliche relative Bildungsleichtigkeit

Obwohl die Auffassung von Ruzicka, daß die Kurve b vom 5-Ring an wegen der Spannungslosigkeit der höheren Ringsysteme parallel mit der Abzisse verlaufe, nicht zutrifft, ist doch der Hauptcharakter der Kurve c richtig erkannt. Sie zeigt das starke Vorherrschen der Tendenz a gegenüber dem geringen Einfluß der Kurve b auf die Leichtigkeit der Ringbildung. ⁴⁰⁾

2. Präparative Konsequenzen für Cyclisierungsreaktionen

2.1 Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionen

Der Umstand, daß die Ringbildung durch die Stabilität und Bildungsleichtigkeit des darzustellenden Ringes kontrolliert wird, kann im einfachsten Falle durch Einhalten einer bestimmten Reaktionsführung dazu benutzt werden, die Ringstabilität oder die Ringbildungstendenz mehr zum Zuge kommen zu lassen. Als eindrucksvolles Beispiel für die Anwendung dieses Prinzips sei die von H. Hibbert et al.⁴¹⁾ durchgeführte Umsetzung von Glycerin mit Formaldehyd angeführt:

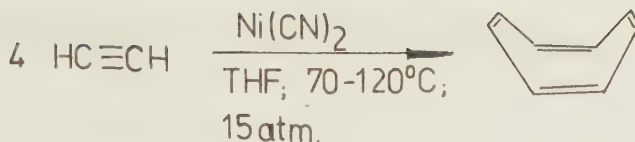


Bei schneller Aufarbeitung findet man das sich leichter bildende, aber weniger stabile Fünfring-Acetal im Überschuß. Läßt man die Reaktionsmischung längere Zeit stehen, so ist in dem sich bildenden Gleichgewicht das thermodynamisch stabilere 6-Ring-Acetal im Überschuß vorhanden.

2.2 Beeinflussung der Ringbildungstendenz

2.2.1 Durch Übergangsmetalle katalysierte Ringbildungen⁴²⁾

Aus der großen Fülle von Beispielen für diese Methode sei die elegante Synthese von Cyclooctatetraen nach Reppe angeführt⁴³⁾. Hierbei wird Acetylen unter Druck und erhöhter Temperatur unter Zusatz von insbesondere Ni(II)-cyanid als Katalysator zum [8]-Annulen umgesetzt:



Als Zwischenstufe bei dieser Reaktion kann man einen octaedrischen Komplex des Ni(II)-Ions annehmen, bei dem vier der sechs Koordinationsstellen durch Acetylen-Moleküle eingenommen werden und somit die Cyclooctatetraen-Struktur schon vorgebildet wird.

2.2.2 Verdünnungsprinzip nach Ruggli⁴⁴⁾

Ein Verfahren, bei dem die Ringbildungstendenz nur indirekt im Sinne der gewünschten alicyclischen Verbindung beeinflußt wird, benutzt die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einer intramolekular verlaufenden Cyclisierung direkt proportional der Konzentration an offenkettiger Verbindung ist, während bei einem intermolekularen Ringschluß das Quadrat des Ausgangsproduktes in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Lenkt man die Reaktionsführung so, daß stets nur sehr geringe Konzentrationen der umzusetzenden Komponenten gegenwärtig sind, so kann dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit des intramolekularen Prozesses gegenüber der des Intermolekularen stark erhöht werden. Dieses von Ruggli erkannte Verdünnungsprinzip und seine sinngemäße Erweiterung auf Moleküle, die keine große Neigung zu einer intramolekularen Cyclisierung zeigen, stellt eine hilfreiche präparative Methode für gezielte Ringschlußreaktionen dar.

So zeigt die Abb. 6 die Abhängigkeit der Ausbeute von [2.2]-Orthocyclophan^{45b)} von der Menge des zugesetzten Lösungsmittels für die Reaktion:^{45a)}

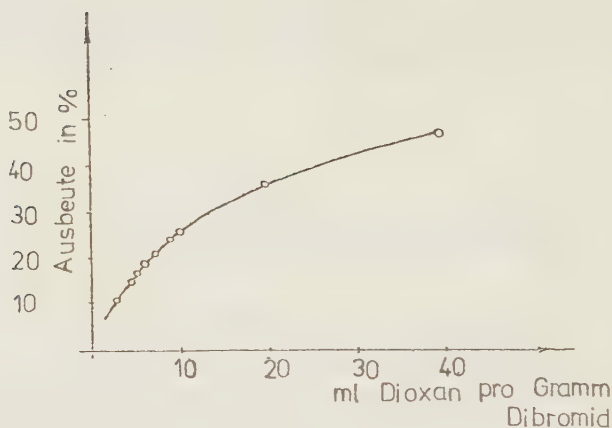
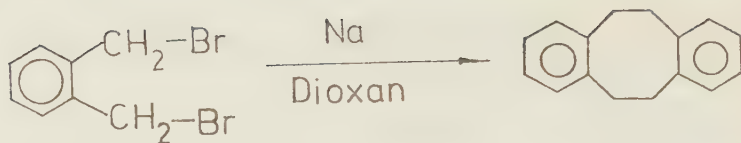


Abb. 6

An diesem Beispiel kann man ersehen: Werden Teile der Kohlenstoffkette durch Einführung starrer Gruppen in ihrer Beweglichkeit gehindert, so wirkt sich dies günstig für Ringbildungen aus.

Dieses Prinzip der starren Gruppen und die Beachtung der Verdünnungsmethode nach Ruggli wurden in dieser Arbeit angewendet bei der Synthese der postulierten Verbindungen (XXXI c) und (XXXII d).

2, 11, 20, 23-Tetrathia [3.3.3.3] (1, 2, 4, 5)-Cyclophan (XXXI c) und
2, 11, 30, 33-Tetrathia [3.3.3.3] (1, 2, 4, 5)-Cyclo-(2, 3, 8, 9)dibenzo-
cyclooctenophan (XXXIId)

3. Ausgewählte Methoden zur Bildung von C=C-Doppelbindungen

3.1 Reaktionen über Schwefel-organische Verbindungen ⁴⁶⁾

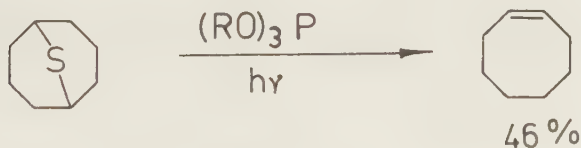
In den letzten Jahren erhielt der Syntheseweg, über Thioäther und seine Derivate Doppelbindungen in ein Molekül einzubauen, eine immer größere Beachtung.

Die folgende Übersicht will anhand typischer Beispiele die Art und Variationsbreite dieser Methode aufzeigen.

3.1.1 Umwandlung von Thioäther

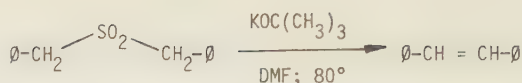
3.1.1.1 Photolyse in Organophosphor-Lösungsmittel

E. H. Corey et al. ⁴⁷⁾ fanden, daß die Bestrahlung von Thioäther in Trialkylphosphite nicht nur eine allgemeine Methode zur Bildung von C-C-Einfachbindungen ist, sondern daß auch Olefine entstehen können:

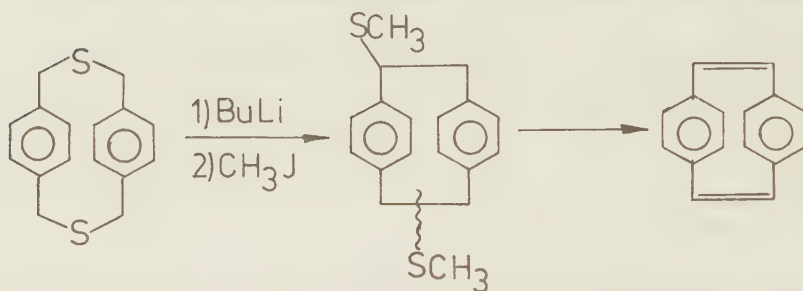


3.1.1.2 Wittig'sche Thioäther-Umlagerung mit anschließendem Eliminierungsschritt

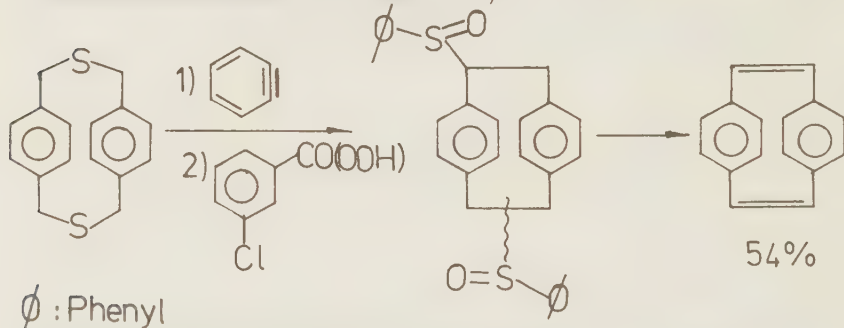
a) Ohne Isolierung von Zwischenstufen erhielten T. J. Wallace et al. ⁴⁸⁾ durch Einwirkung von K-t-butylat in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid auf Dibenzylsulfid in 45 % Ausbeute Stilben:



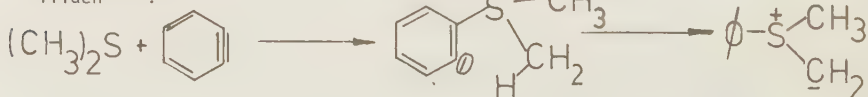
- b) V. Boekelheide et al.⁴⁹⁾ konnten durch Zugabe von CH_3J die Thiolstufe als Thioäther abfangen und bei erneuter Alkylierung mit anschließender Hoffmann-Eliminierung dieses Verfahren auf cyclische Thioäther erweitern:



Intermediär erzeugtes Dehydrobenzol hat sich für die Umlagerung als besonders günstig erwiesen, da das Thiol sofort phenyliert wird⁵⁰⁾ und dieses durch Überführung in das entsprechende Sulfoxid bei thermischer Behandlung in hohen Ausbeuten das Olefin bildet⁵¹⁾ *):



*) Dialkyl- bzw. Alkyl-arylsulfide reagieren mit Dehydrobenzol zu Sulfonium-Ylid:



V. Franzen et al., Justus Liebigs Ann.Chem. 654, 82 (1962);
Über eine durch Dehydrobenzol ausgelöste Stevensumlagerung an N,N-Dimethylbenzylamin hat A.R. Lepley berichtet.

A. R. Lepley, J. Amer. chem. Soc. 91, 1237 (1969)

3.1.2 Darstellung über Thioätherderivate

3.1.2.1 Umsetzungen von Sulfonverbindungen

a) Thermische SO_2 -Abspaltung

Sulfone bilden bei der thermischen Behandlung nicht nur ausschließlich C-C-Einfachbindungen⁵²⁾, sondern auch Doppelbindungen. Der Einfluß, den aktivierende Gruppen dabei auf die Pyrolysetemperatur haben, ist sehr drastisch.

Um z.B. 9-Thia-bicyclo[3.3.1]-nonan-9,9-dioxid in das Cycloocten zu überführen⁴⁷⁾, muß man bei sehr hoher Temperatur arbeiten:



1.3-Dihydro-isothianaphthen-2,2-dioxid verliert ab 280° C SO_2 unter intermediärer Bildung des o-Chinodimethans⁵³⁾:

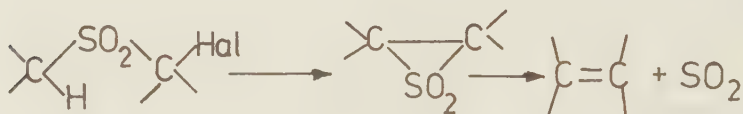


Im Gegensatz dazu verläuft die Zersetzung von 3.4-Bis(brommethyl)-2,5 dihydro-thiophen-1,1 dioxid schon bei 160° C⁵⁴⁾:



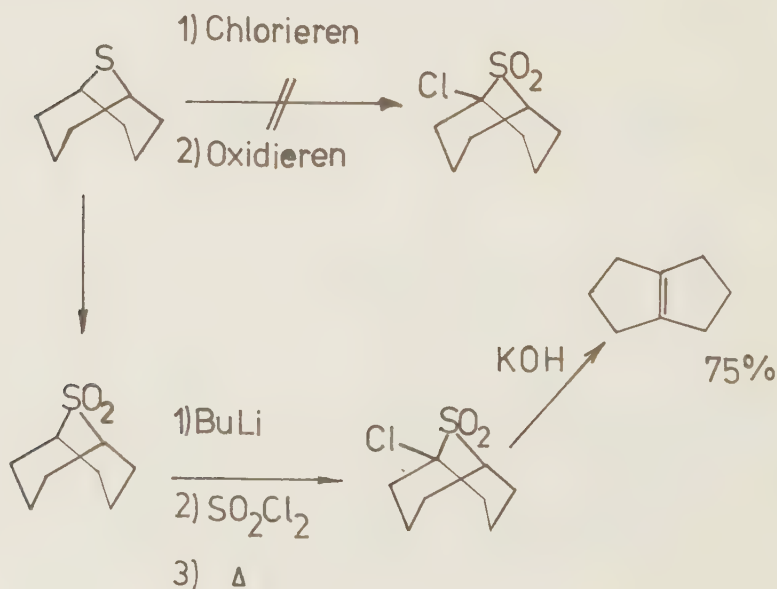
b) Ramberg-Bäcklund-Reaktion

Bei der Einwirkung von Basen reagieren α -Halogensulfone über die intermediäre Stufe der Thiirandioxide hinweg unter Bildung von Olefinen und Abspaltung von SO_2 :



Seit ihrer Entdeckung durch Ramberg und Bäcklund⁵⁵⁾ im Jahre 1940 ist diese Reaktion Gegenstand vieler Arbeiten sowohl mechanistischer⁵⁶⁾ als auch präparativer Art geworden.

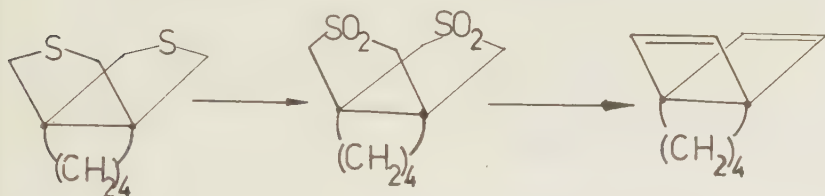
So ist der entscheidende Schritt zur Synthese des Δ^{15} -Bicyclo[3.3.0]octens⁵⁷⁾ eine Ramberg-Bäcklund-Reaktion gewesen. Bemerkenswert hierbei ist, daß durch Chlorierung und anschließender Oxidation des 9-Thia-bicyclo[3.3.1]nonan die entsprechende α -Chlor-Sulfonverbindung nicht direkt erhalten werden konnte⁵⁸⁾:



Durch Anwendung einer 2-fachen Ramberg-Bäcklund-Reaktion gelang sogar die Darstellung eines 1,4-überbrückten Dewar-Benzols.

Weinges et al.⁵⁹⁾ gingen hierbei aus von 8, 11-Dithia [4.3.3]propellan.

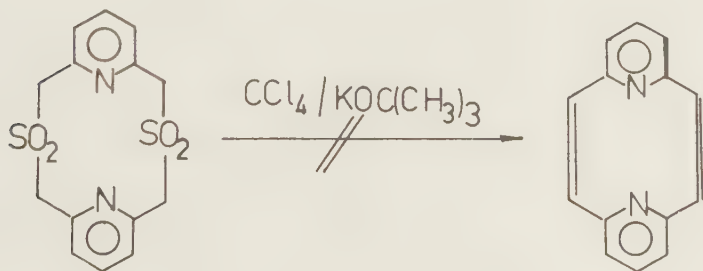
Durch Umsetzung mit N-Chlorsuccinimid und Monoperphthalsäure erhielten sie ein Gemisch der isomeren dichlorierten Sulfone. Im weiteren Verlauf der Synthese führte dann die Reaktion mit Kalium-t-butylat bei tiefer Temperatur zum [4.2.2]Propella-7,9-dien:



C. Y. Meyers et al.⁶⁰⁾ konnten zeigen, daß zur Durchführung der Umlagerung nicht explizit von der α -Chlor-Sulfonstufe ausgegangen werden muß. So erhielten sie bei der Einwirkung von $\text{CCl}_4/\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ auf Dibenzylsulfon direkt die Olefinverbindung:



Anstelle von Kalium-t-butylat kann auch Kaliumhydroxid verwendet werden. Die Übertragung dieser Methode zur Synthese des [2.2](2,6)-pyridinophan-1,9-dien brachte jedoch keinen Erfolg⁶¹⁾.



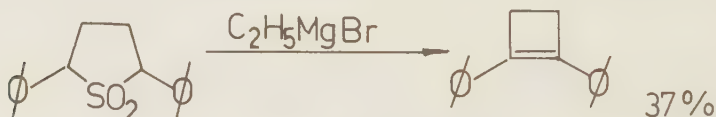
c) Alternativen zur Ramberg-Bäcklund-Reaktion

Die Gestaltung der Ramberg-Bäcklund-Reaktion durch C. Y. Meyers et al.⁶⁰⁾ zu einer Eintopfreaktion ließ es nicht an Überlegungen fehlen, weitere Reagenzien zur unmittelbaren Überführung einer Sulfonverbindung in ein Alken zu finden.

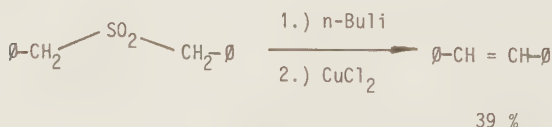
So erhielten L. A. Paquette et al.⁶²⁾ durch Umsetzung von 2,5-Dibenzyl-tetrahydrothiophen-dioxid mit n-Butyllithium und LiAlH_4 in 20,5 % Ausbeute das Cyclobutenderivat:



R. M. Dodson et al.⁶³⁾ kamen zu dem 1,2-Diphenylcyclobuten durch Einwirkung einer Grignardverbindung auf die Sulfonverbindung:



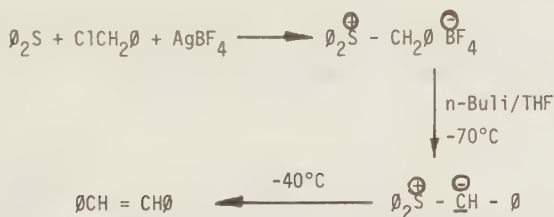
Überraschenderweise erhält man nicht nur durch Behandlung des Sulfons mit Base und einem Reduktionsmittel das Olefin, sondern auch durch Reaktion mit Base und einem Oxidationsmittel, wie J. S. Grossert et al.⁶⁴⁾ zeigen konnten:



3.1.2.2 Reaktionsverhalten von Sulfoniumverbindungen ⁶⁵⁾

a) Thermische Zersetzung von Schwefel-Yliden

Läßt man Diphenylsulfid mit Benzylchlorid in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat reagieren und behandelt das entstandene Sulfoniumsalz mit n-Butyllithium, so entsteht das entsprechende Ylid. Dieses zersetzt sich schon bei -40° C unter Bildung von Stilben ⁶⁶⁾.

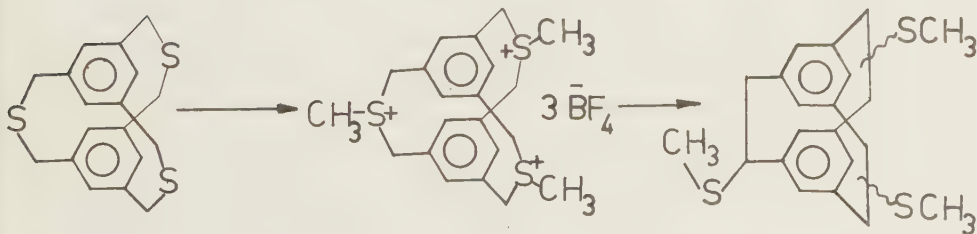


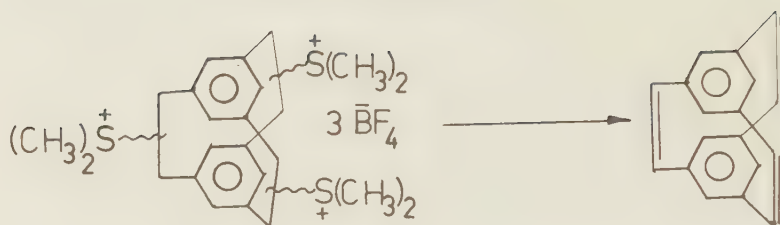
Eine analoge Zersetzung findet man beim Dimethylsulfonium-benzylid ⁶⁷⁾.

b) Die Stevensumlagerung mit nachfolgender Hoffmann-Eliminierung

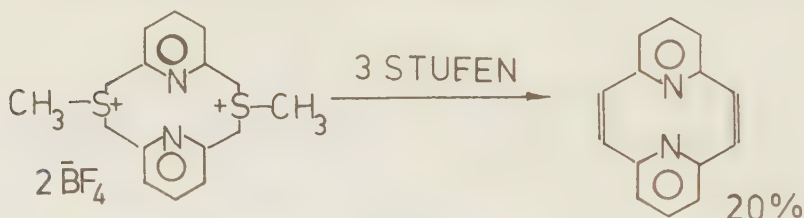
Zur Darstellung von Cyclophan-polyenen benutzten V.Boeckelheide et al. ⁶⁸⁾ als entscheidenden Schritt in der Reaktionsfolge eine [1,2]Stevensumlagerung von Sulfoniumsalzen.

So geht die Synthese des [3.3.3](1, 3, 5)-Cyclophan-1, 9, 17 trien ⁶⁹⁾ aus von dem entsprechenden Thioäther, der alkyliert und unter Baseneinwirkung der Stevensumlagerung unterworfen wird. Erneutes Alkylieren und Hoffmann-Eliminierung aus dem Sulfoniumsalz liefert dann in 5 % Ausbeute das Cyclophan-trien:





Die Stärke der Methode liegt in der Phan-Reihe bei den meta-überbrückten Systemen. So gelang ebenfalls V.Boeckelheide et al.⁷⁰⁾ auf diesem Wege die Darstellung des [2.2](1,6)-pyridinophan-1,9 dien:

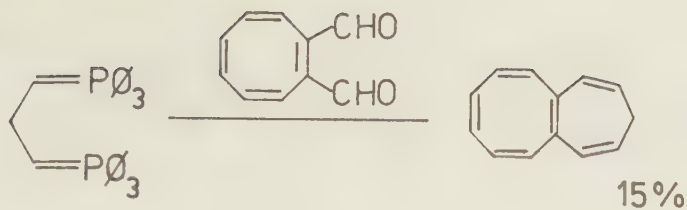


Dagegen verläuft die Synthese zum [2,2] Paracyclophan-1,9 dien nur in sehr geringen Ausbeuten⁵¹⁾.

3.2 Die Carbonyl-olefinierung nach Wittig^{71) 72)}

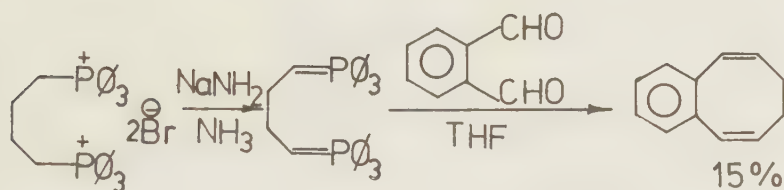
Eine große Bedeutung beim Aufbau von Olefinen hat die Umsetzung der Alkyliden-Phosphorane mit Carbonylverbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit interessierte hierbei besonders die Anwendung der Methode zur Darstellung von Cyclooctatetraen-Derivaten. Eine Interpretation der aufgeführten Beispiele (siehe Abb. 7) findet man im Abschnitt B.4.

a)



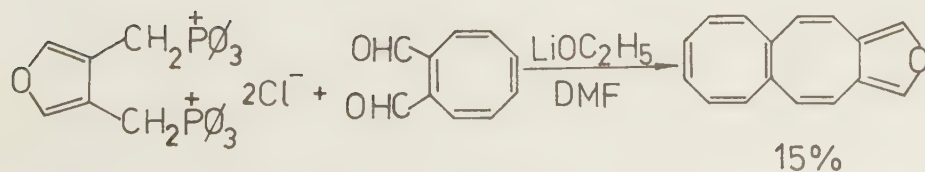
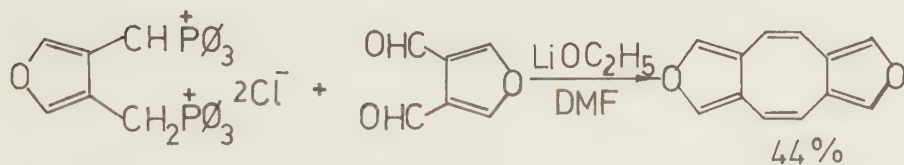
Breslow et al. J. Amer.chem.Soc. 88, 3677 (1966)

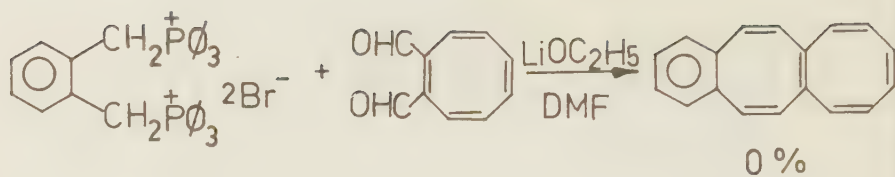
b)



G. Wittig et al. Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

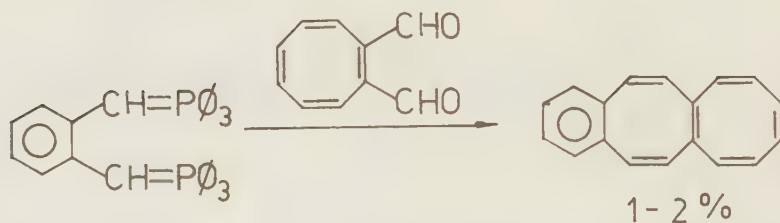
c)





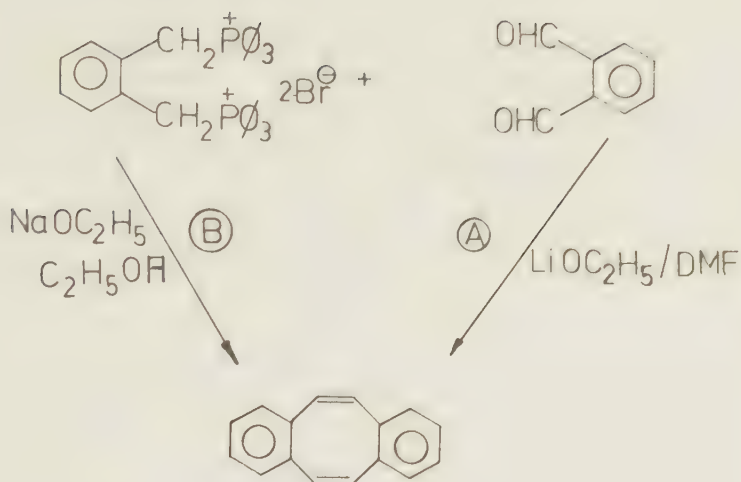
Sondheimer et al., J. Amer. chem. Soc. 92, 973 (1970)

d)



R. Breslow et al., J. Amer. chem. Soc. 88, 3677 (1966)

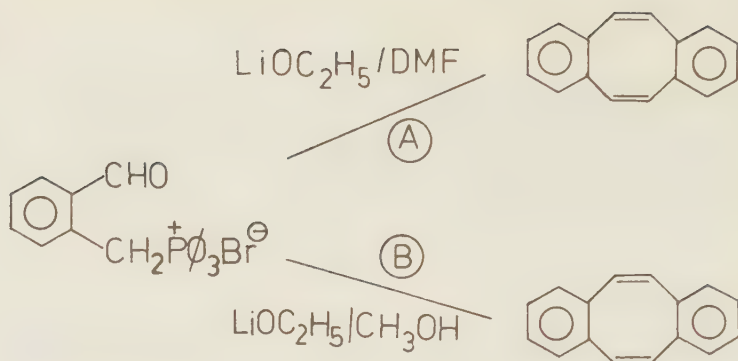
e)



Griffin et al., J. Org. Chem. 28, 1715 (1963)

Ausbeute an Dibenzo a, e cycloocten: (A) : 18 %
 (B) : Spuren

f)



Sargent et al., J. chem. Soc. 1969, 1818

Ausbeute von Dibenzo a, e cycloocten: (A) : 6 %
(B) : 26 %

Abb. 7: Synthese von Cyclooctatetraen-Derivaten über Phosphin-Alkylene

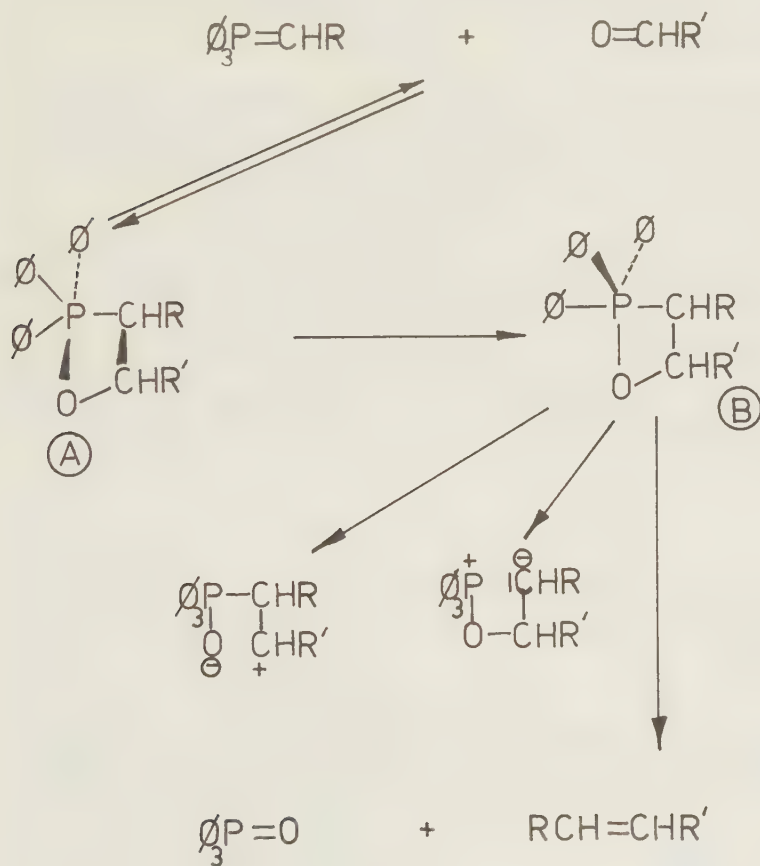
4. Diskussion der Acht-Ringsynthesen mit Phosphor-organischen Verbindungen

Die unter B.3.2 aufgeführten Beispiele geben den Befund wieder, daß bei der Darstellung cyclischer Verbindungen mit zwei cis- zu verknüpfenden Doppelbindungen die "Bis-Wittig-Reaktion" bescheidene Ausbeuten liefert. Dies gilt sowohl für die Arbeitsweise, daß man auf Phosphoniumsalz und Aldehyd die Base einwirken läßt, als auch bei der Zugabe der Carbonylverbindung zum Phosphoran.

Für diesen Umstand müssen zwei voneinander unabhängig wirkende Effekte verantwortlich gemacht werden, deren Ursachen sowohl in einer zu wenig beachteten Fragmentierungsreaktion der Phosphinalkylene, zum anderen in der Beeinflussung der Stereoselektivität der Reaktion durch sterische, elektronische und Orbital-Symmetrie adaptierten Faktoren liegen.

4.1 Allgemeiner Ablauf der Wittig-Reaktion

Da eine zufriedenstellende Erklärung über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Stereoselektivität der Reaktion von instabilen und moderierten Phosphor-Yliden zur Zeit noch aussteht, sei der allgemeine Reaktionsverlauf im Schema 1 wiedergegeben: 73) 74)



Schema 1

Ober eine dipolare Übergangsstufe ^{72b)}, bzw. in einer Synchronreaktion ⁷⁵⁾, bildet sich als erste nachweisbare Zwischenstufe ein 1.2-Oxaphosphetan (A). Für die erforderliche Triphenylphosphinoxid-Abspaltung ist nun ein Umlagerungsprozeß (z.B. Berry-Pseudorotation) ^{74b)} 76)

Der vorher apical stehende Sauerstoff erreicht dadurch die äquatoriale Position zum Phosphor, während andererseits der zuvor äquatorial befindliche Ylid-Kohlenstoff dann die apicale Lage einnimmt.

In einer Folgereaktion zerfällt dieses 1.2-Oxaphosphetan (B) dann in die Reaktionsprodukte.

Geht man davon aus, daß bei der Bildung von Cyclooctatetraen-Derivaten durch "Bis-Wittig"-Reaktionen beide Doppelbindungen nicht gleichzeitig entstehen, so ist für deren Entstehen eine primär cis-verknüpfte Zwischenstufe notwendig. Dies stellt einen Ausbeute senkenden Faktor dar.

Bei der Bildung zur zweiten cis-Doppelbindung tritt nun aber auf der Stufe der Umwandlung des 1.2-Oxaphosphetans (C) mit apicalem Sauerstoff zum 1.2-Oxaphosphetan (D) mit äquatorialem Sauerstoff eine durch den gebildeten carbocyclischen Ring verursachte sterische Hinderung auf, die, um sie zu vermeiden, eine Winkelverzerrung im 1.2-Oxaphosphetan (D) nach sich zieht. Dies kann man besonders deutlich am Modell der Dibenzocycloocten-Bildung erkennen. (Abb. 8)

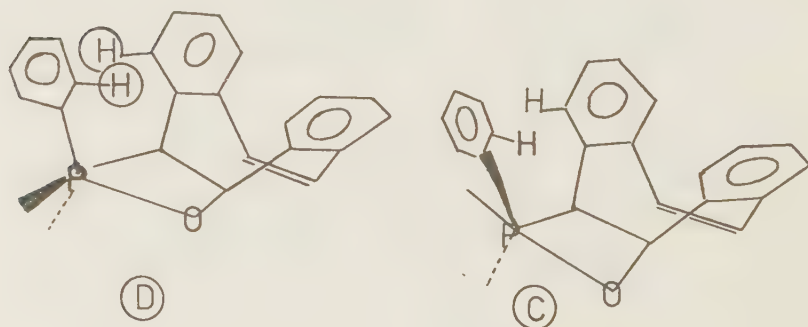


Abb.: 8

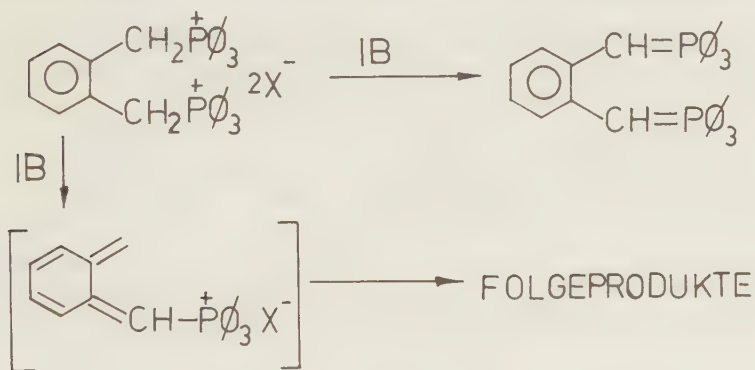
Das System weicht dieser Energiebarriere daher viel lieber durch Bildung makrocyclischer Ringe aus.

4.2 Die Triphenylphosphin-Abspaltung

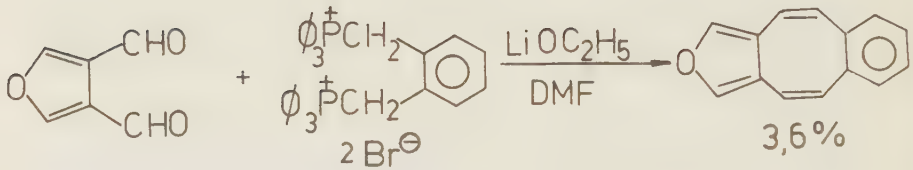
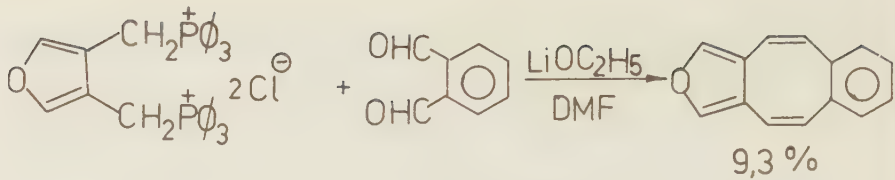
Bei der Überführung von acyclischen Bis-Phosphoniumsalzen in die dazugehörigen Bis-Ylide wird in vielen Fällen beobachtet, daß die Ylid-Bildung nur bis zur Mono-Stufe führt, die dann sofort unter Triphenylphosphin-Abspaltung weiterreagiert ⁷⁷⁾.

J. A. Elix und M. Sargent ⁷⁸⁾ wiesen als Erste auf die beim o-Xylylen-bis(triphenylphosphonium)-Salz im verstärkten Maße stattfindende Triphenylphosphin-Abspaltung bei der Ylid-Bildung hin.

Hierbei kann das Auftreten von ϕ_3P nicht durch Bildung eines Benzocyclobuten-Derivates erklärt werden ⁷⁹⁾, sondern es findet eine 1.4-Eliminierung unter Ausbildung eines o-chinoiden Systems statt, das dann weiterreagiert:

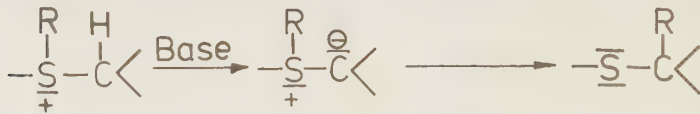


Sondheimer et al. ⁸⁰⁾ konnten den Einfluß dieses Effektes auf die Ausbeute beweisen. So setzten sie bei der Darstellung von 1.2-Benzo 5,6-c furcyclo-octatetraen unter gleichen Reaktionsbedingungen einmal Phthalaldehyd mit 3.4-Bis(triphenylmethyliden)-Furan zum anderen 3.4-Diformylfuran und o-Xylylen-bis-(triphenylphosphoran) um:



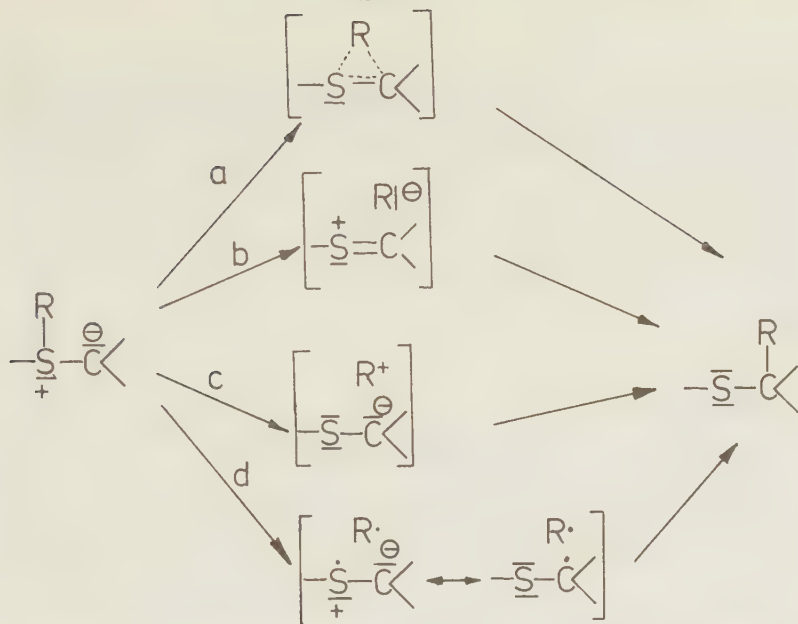
5. Mechanismus der Stevens-Umlagerung ⁶¹⁾

Die Stevensumlagerung *), eine [1,2]sigmatrope Verschiebung an Sulfonium- bzw. Ammonium-Yliden, sei anhand der Schwefelverbindungen erläutert:



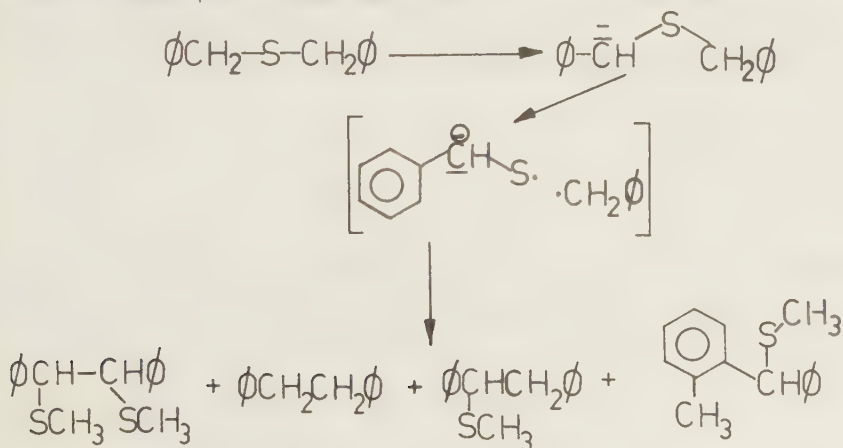
Das durch Baseneinwirkung erzeugte Ylid hat vier Möglichkeiten der Weiterreaktion:

*) Die 2,3 Umlagerungen sollten besser als Sommelet-Umlagerungen gesehen werden.



Nach einer Arbeit von Schöllkopf et al.⁸²⁾ muß man die Möglichkeiten a, b und c ausschließen und als Zwischenstufe ein Radikalpaar annehmen. Bei NMR-spektroskopischer Beobachtung der Umsetzung von Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-Ylid treten Emissionslinien (CIDKP-Effekt) auf, die nur durch ein Radikalpaar verursacht werden können.

J. F. Biemann et al.⁸³⁾ schließen aus der Umsetzung von Dibenzylsulfid mit n-Butyllithium und Methyljodid und der dabei auftretenden Produkte ebenfalls auf ein Radikalpaar - Mechanismus:



Nach Auffassung von Dewar et al.⁸⁴⁾ kann jedoch aus dem Auftreten des auf geringste Mengen ansprechenden CIDKP-Effektes im NMR-Spektrum nicht unbedingt ein Radikalpaar-Mechanismus abgeleitet werden. Aufgrund ihrer MINDO / 3 Berechnung halten sie eine synchrone 1,2-Verschiebung für wahrscheinlicher. Diese Berechnung wurde jedoch nur an Ammonium-Yliden durchgeführt.

C. Spezieller Teil

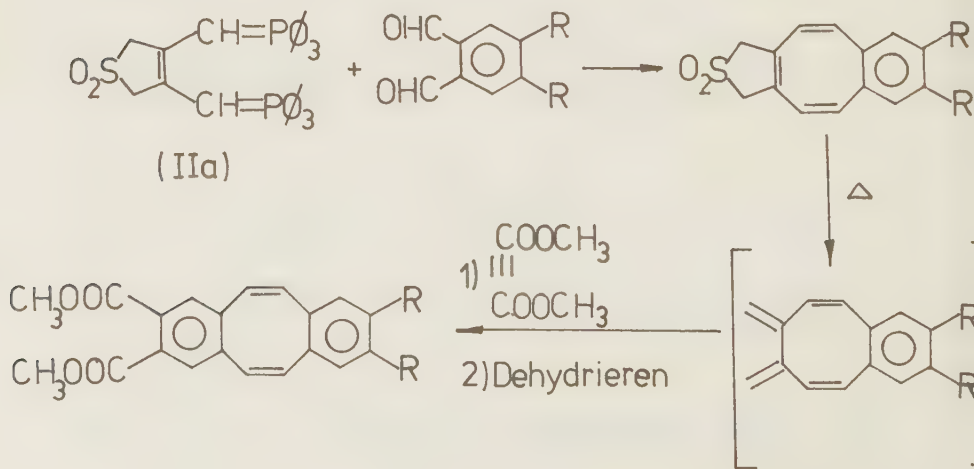
1. Darstellung von in 2, 3, 8, 9-Stellung substituierter Dibenzo(a, e)cycloocten-Derivate

1.1 Über Phosphor-organische Verbindungen

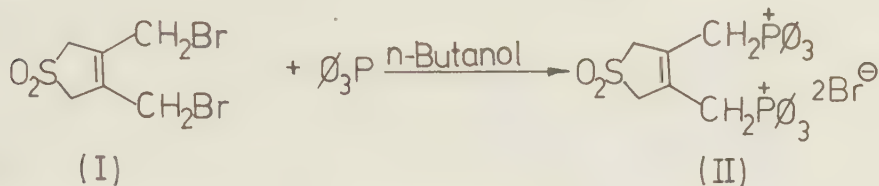
1.1.1 Umsetzung des 3,4-Bis(methylentriphenyl-phosphoniumbromid)-2,5-dihydro-thiophen-1,1 dioxid(II)

Die Frage, ob ein stufenweiser Aufbau von Dibenzo(a, e)cycloocten-Derivaten nach dem in Schema 2 gezeigten Weg möglich ist, sollte mit Hilfe des Bis-phosphonium-Salzes(II) überprüft werden.

Schema 2:

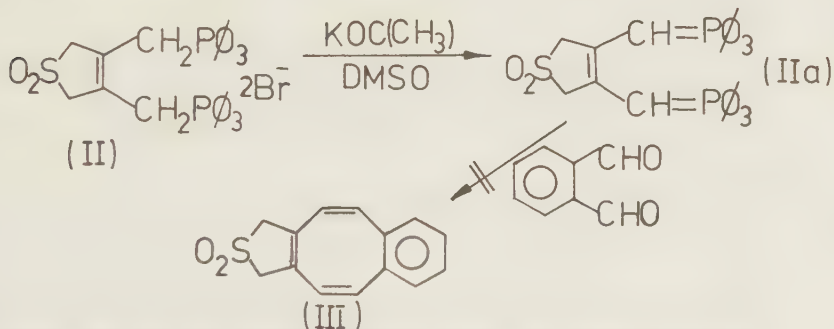


Nach bekannten Verfahren läßt sich das 3.4-Bis(brommethyl)-2.5 dihydro-thiophen-1.1 dioxid(I) ⁸⁵⁾ herstellen, das dann durch Einwirkung von 2 Mol Triphenylphosphin in n-Butanol zum Bisphosphoniumsalz(II) umgesetzt werden kann.



Die spektroskopischen Daten zeigen eindeutig, daß das Bis-Salz(II) entstand.

Stellt man nun durch K-t-butylat in Dimethylsulfoxid das Ylid(IIa) her und läßt darauf Phthalaldehyd einwirken, so kann die Verbindung (III) jedoch nicht isoliert werden.



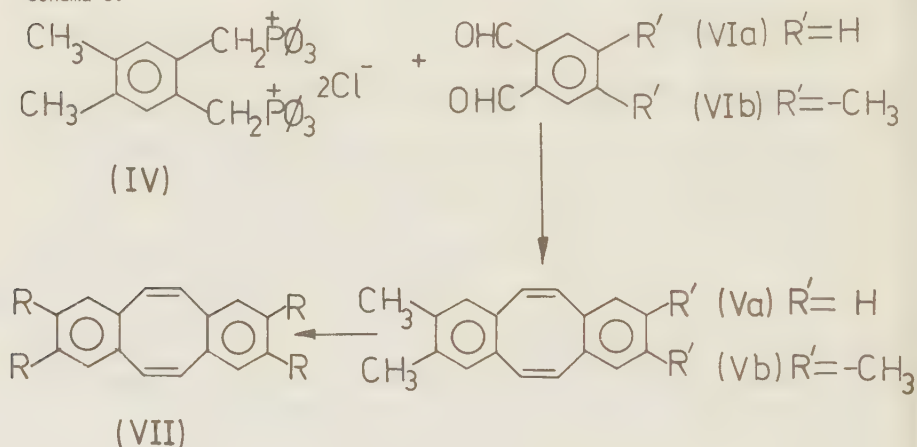
Man erhält zwar bei der Aufarbeitung eine Fraktion, die im Massenspektrum den erwarteten Molekülpeak von (III) zeigt, aber die Substanz entstand in so geringer Menge, daß eine Isolierung und damit eindeutige Identifizierung nicht möglich war.

1.1.2 Reaktion von 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid)

1.1.2.1 Mit Phthalaldehyd

Das negative Ergebnis von C.1.1.1 führte dazu, [2.2]Orthocyclophan-Derivate(VII) durch die im Schema 3 gezeigte Reaktionsfolge darzustellen:

Schema 3:



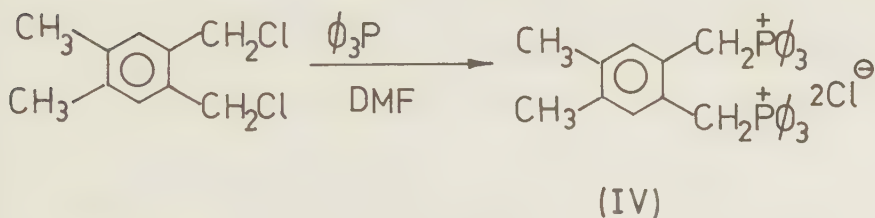
Es war jedoch notwendig, mit Hilfe einer Modellreaktion günstige Reaktionsbedingungen für die Ringschlußreaktion zu finden.

Bei der Nacharbeitung der Griffin'schen Synthese⁸⁶⁾ von [2.2]Orthocyclophan-1,9 dien zeigte es sich, daß die angegebenen 18 % Ausbeute in dieser Höhe nicht reproduzierbar waren. Man erhält die reine Verbindung stets nur in etwa 10 % d. Th. *)

*) Die Bildung von Dibenzocyclooctatetraen ließ sich auch nicht durch Umsetzung des O-Xylylen-bis-triphenylphosphoran unter verschiedenen oxidativen Bedingungen erhöhen.

Als Modellreaktion wurde die Umsetzung des 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumchlorid)(IV) mit Phthalaldehyd (VIa) gewählt. Dies deshalb, weil sich bei Vorversuchen zeigte, daß eine Erhöhung der Elektronendichte am α -C-Atom zur Phosphoniumgruppierung die beabsichtigte Ringschlußbildung erhöht wird.

Eine doppelte Blanc'sche Chlormethylierung an o-Xylo⁸⁷⁾ und anschließende Einwirkung von 2 Mol Triphenylphosphin auf das gebildete 4.5-Dimethyl-1,2-bis(chlormethyl)benzol in Dimethylformamid führte in 90 % Ausbeute zu dem Bis-Phosphonium-Salz(IV):



Die Umsetzungen des Salzes (IV) mit Phthalaldehyd unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen zum 2.3-Dimethyl-dibenzo(a, e)cycloocten(Va) sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Reaktionsart: *) Zu einem Gemisch von Phosphoniumsalz, Aldehyd und Solvens wird bei RT die Base gegeben

Base / Lösungsmittel	Solvens	Ausbeute an(Va)	Bemerkung
KOC(CH ₃) ₃	DMSO	6,3 %	
KOC(CH ₃) ₃	DMSO	6 %	+ LiBr
LiOCH ₃ /CH ₃ OH	DMSO	10,5 %	
LiOCH ₃ /CH ₃ OH	HMPT	9,5 %	
NaOH/H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	4,1 %	
KOH	DMSO/Cyclohexan	1,1 %	
LiOCH ₃ /CH ₃ OH	CH ₃ OH	Spuren	hv ; -20° C

IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum zeigen eindeutig, daß bei den Reaktionen 2.3-Dimethyl-dibenzo(a, e)cycloocten(Va) entstanden ist.

So hat das Massenspektrum den typischen Charakter eines aromatischen Kohlenwasserstoffes. Neben dem intensiven Molekülpeak ist als hauptsächlichste Fragmentierung zweimalige Methyl-Abspaltung zu erkennen.

Im ¹H-NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 2,1$ ppm das scharfe Singulett für die Methyl-Gruppen, bei $\delta = 6,54$ ppm das Singulett der olefinischen Protonen auf. Zwei aromatische Protonen absorbieren bei $\delta = 6,7$ ppm, während die vier anderen als schmales Multiplett von $\delta = 6,89 - 7,0$ ppm erscheinen. Die Integration zeigt das richtige Verhältnis von 6 : 4 : 2 : 4 an.

*) Die Überlegung, durch IR-Einstrahlung die C = O Gruppe anzuregen und einen Effekt auf die Wittig-Reaktion zu überprüfen, scheiterte an präparativen Voraussetzungen.

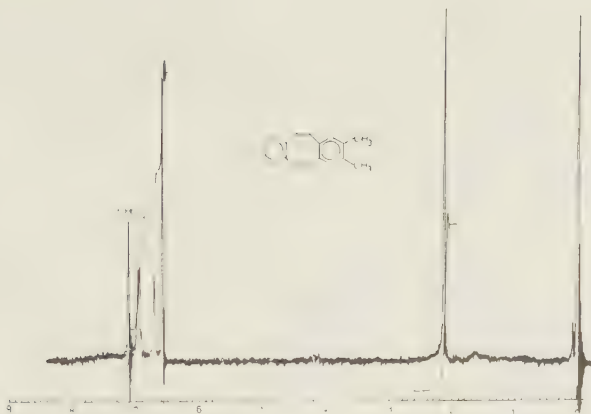


Abb. 9

^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-dibenzo(a,e)cycloocten

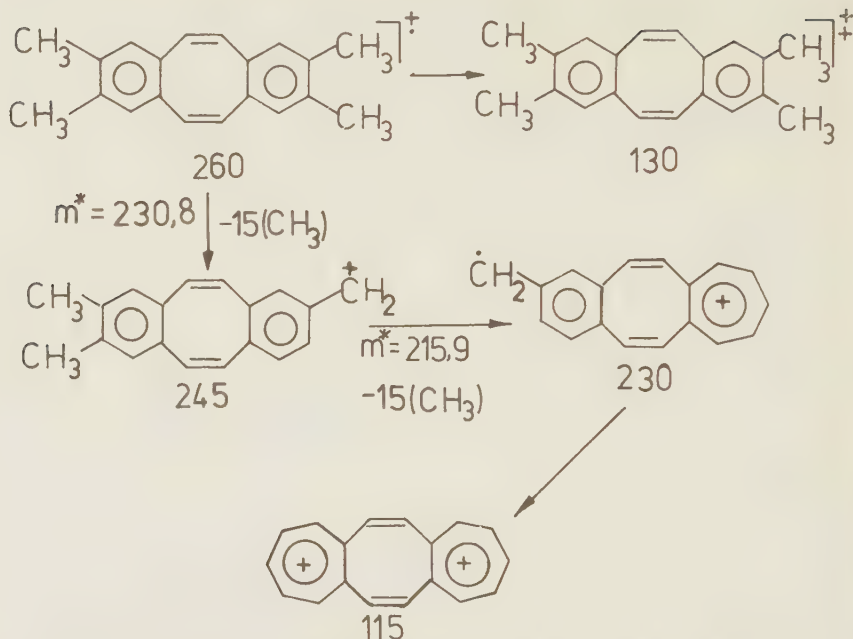
1.1.2.2 Mit 4,5-Dimethyl-Phthalaldehyd(VIb)

Aus der Tabelle 1 kann entnommen werden, daß mit dem System $\text{LiOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{DMSO}$ eine für "Bis-Wittig"-Reaktionen vernünftige Ausbeute erzielbar ist. Man hat zudem noch den Vorteil, bei Raumtemperatur arbeiten zu können. *)

So läßt sich bei der Umsetzung von (IV) mit 4,5-Dimethyl-Phthalaldehyd nach dieser Methode bei der Aufarbeitung ein Kohlenwasserstoff in 6,1 % Ausbeute isolieren, der nach dem spektroskopischen Material eindeutig die Verbindung (Vb) ist.

*) Während diese Untersuchungen liefen, erschien eine Arbeit von Bergmann et. al., Tetrahedron Lett. 1973, 1265, in der er mit $\text{LiOC}_2\text{H}_5/\text{DMSO}$ im Vergleich zu $\text{LiOC}_2\text{H}_5/\text{DMF}$ die gleichen Erfahrungen machte.

Das aufgenommene Massenspektrum zeigt den Zerfall:



Die doppelt geladenen Ionen lassen sich durch die bei einer halben Masseneinheit höheren Isotopenpeaks identifizieren.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen nur drei scharfe Singulets mit dem Integrationsverhältnis 3 : 1 : 1. Das Signal bei $\delta = 2,13$ ppm wird von den Methylgruppen verursacht. Aus einem Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von (Va) folgt, daß die olefinischen bei $\delta = 6,62$ ppm und die aromatischen Protonen bei $\delta = 6,73$ ppm absorbieren.

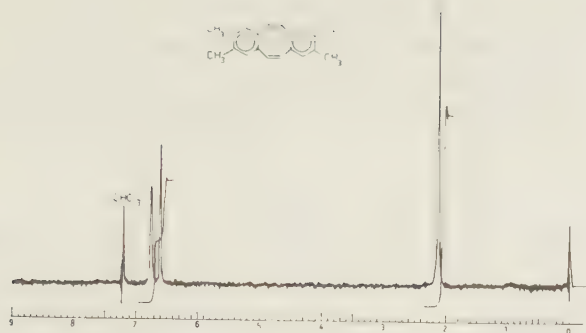
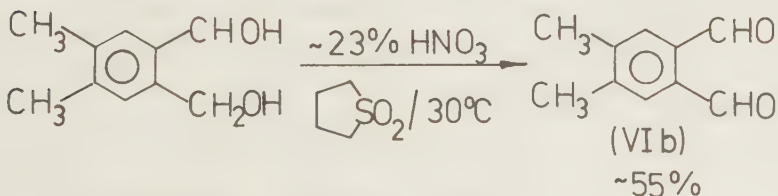


Abb. 10

^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: TMS) von 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a,e)cycloocten.

Für den Fortgang der Arbeit zu diesem Zeitpunkt war es aus naheliegenden Gründen wichtig, größere Mengen des 4,5-Dimethyl-Phthalaldehyds zu haben. Die mit sehr guter Ausbeute verlaufende Synthese zum Aldehyd von Weygand et al.⁸⁸⁾ ist aber bei größeren Ansätzen wegen des hohen N_2O_4 -Bedarfs unhandlich. Einfacher und schneller erhält man die Verbindung durch Umsetzung von 4,5-Dimethyl-Phthalylalkohol mit halbkonzentrierter Salpetersäure in Tetramethylensulfon⁸⁹⁾:

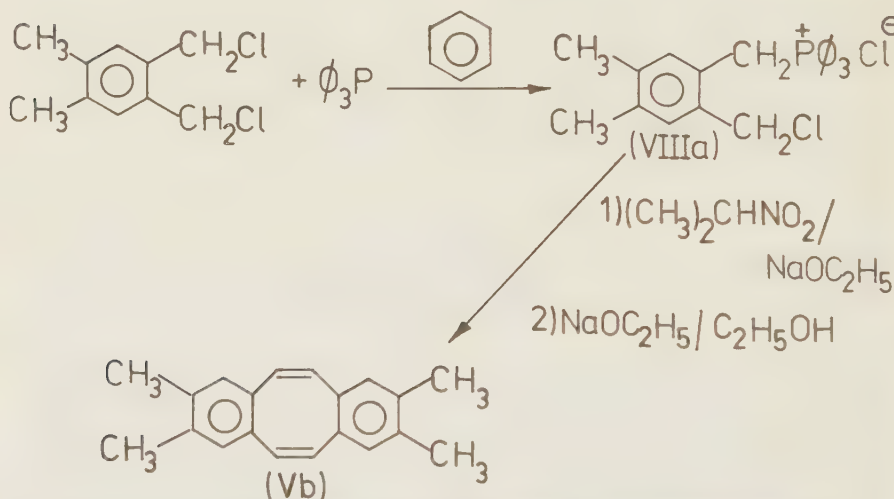


(Die Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert.)

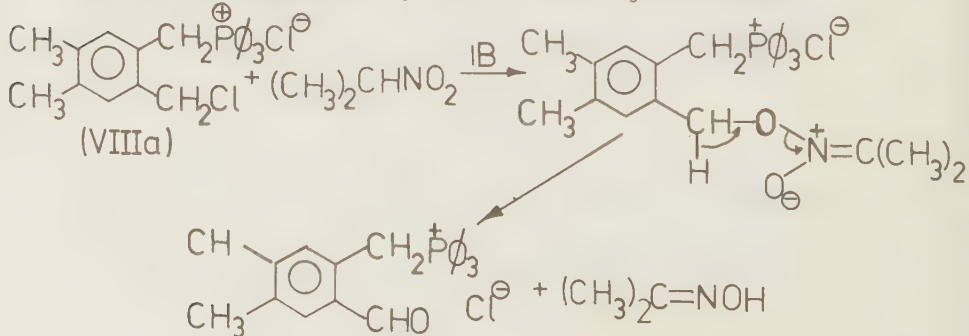
Dieses Ergebnis war aber trotzdem belanglos, weil ein neues Verfahren zum Aufbau von Dibenzo(a,e)cycloocten-Derivaten(VII) gefunden wurde.

1.1.3 Einwirkung von Isonitropropan und Natrium-äthylat auf Monophosphoniumsalze(VIII)

Überführt man 1.2-Bis(chlormethyl)-4.5-dimethyl-benzol mit einem Mol Triphenylphosphin in absolutem Benzol in das Phosphoniumsalz(VIIIa) und läßt darauf in einer Eintopfreaktion Isonitropropan und Natriumäthylat einwirken, so isoliert man bei der Aufarbeitung den Kohlenwasserstoff(V b) in 15,3 % Ausbeute:



Aus den bekannten Umsetzungen von benzyhalogenid-Gruppen enthaltener Verbindungen mit Isonitropropan^{90) 91)} und dem Umstand, daß bei der Reaktion von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid mit Isonitropropan und Natriumäthylat kein Stilben nachzuweisen ist, läßt sich dieses Ergebnis verstehen:



Durch die Nitroverbindung wird die Chlormethyl-Gruppe intermediär in die Aldehyd-Funktion überführt, die dann in bekannter Weise weiterreagiert.

Diese Synthese-Methode ist verallgemeinbar (Schema 4) und mit ihrer Hilfe konnte der Einfluß verschiedener Substituenten am Phosphoniumsalz(VIII) auf die Ringschlußreaktion verfolgt werden (s. Tabelle 2).

Die spektroskopischen Daten beweisen eindeutig das Entstehen der Verbindungen VII a), b), c).

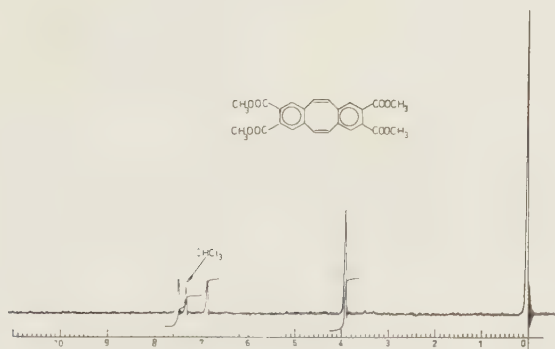
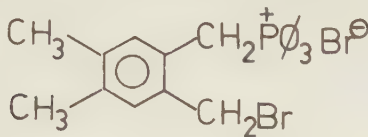
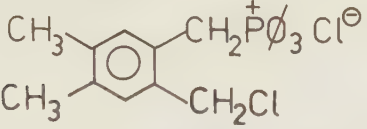
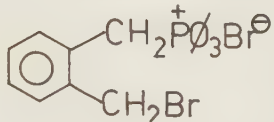
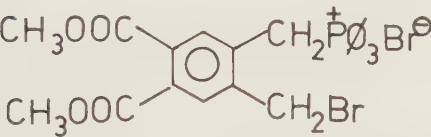
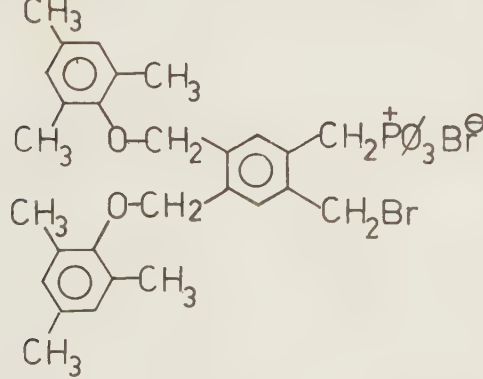


Abb. 11

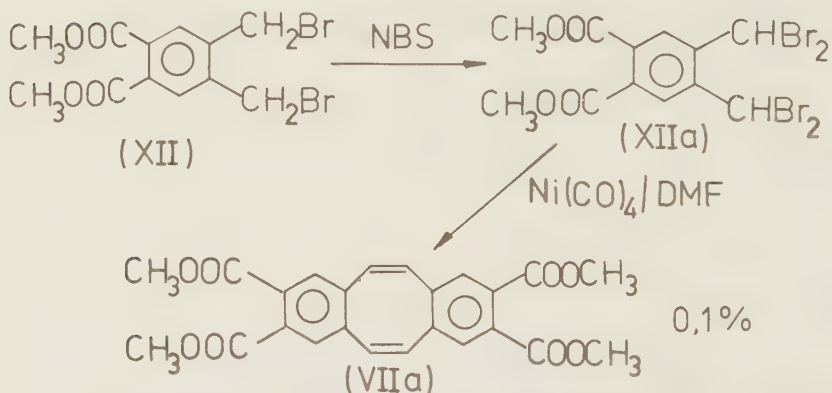
^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CDCl_3 ; Standard: TMS) von
2, 3, 8, 9-Tetra-Carbomethoxy-dibenzo(a,e)cycloocten

Tabelle 2:

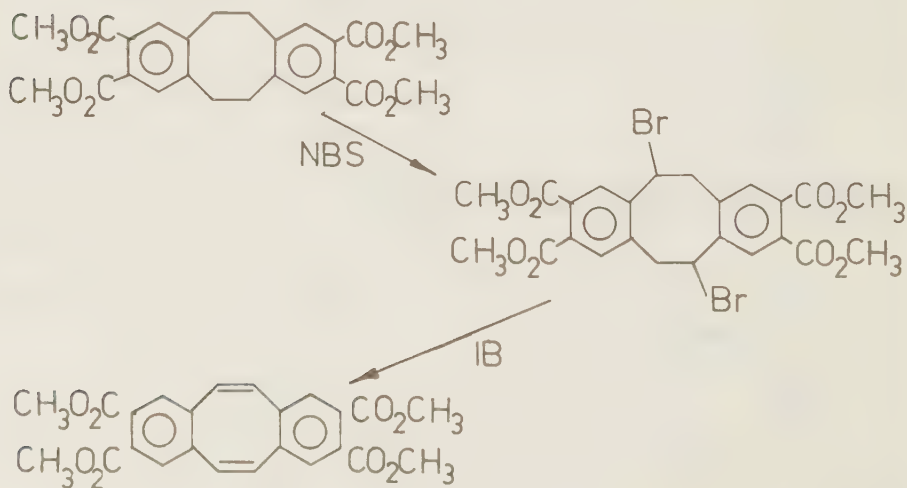
eingesetztes Phosphoniumsalz (VIII)	Kohlenwasserstoff	Ausbeute
	(V b)	16 %
	(V b)	15.3 %
	(VII c)	3,5 %
	(VII a)	2,4 %
	(VII b)	8 %

Im Zusammenhang mit der Synthese des Kohlenwasserstoffs (VIIa) sei erwähnt, daß Versuche, auf unabhängigen Wegen *) die Bildung von (VIIa) zu erhöhen, scheiterten.

So läßt sich die durch nochmalige Bromierung von (XII) mit N-Bromsuccinimid erhältliche Tetrabrom-Verbindung (XIIa) mit Nickel-tetracarbonyl in DMF nur in sehr geringer Ausbeute zu (VIIa) umsetzen:

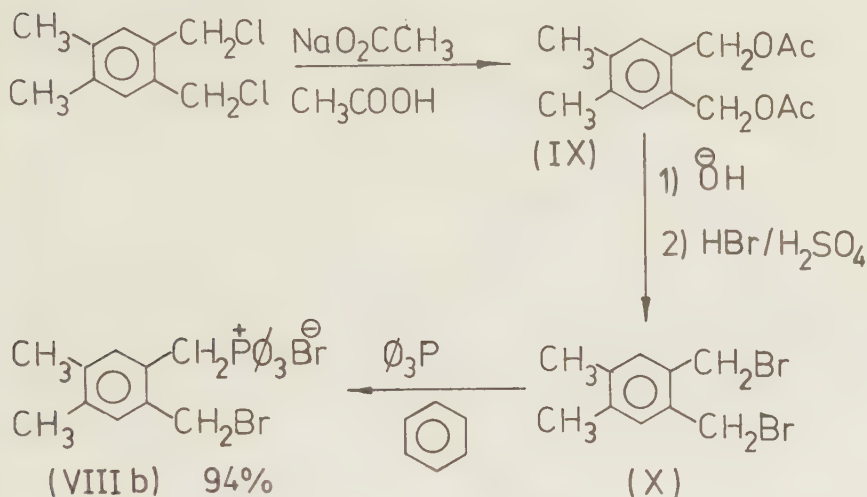


*) Das von R. Gras ⁹³⁾ dargestellte 2, 3, 8, 9-Tetracarbomethoxy-dibenzo(a,e)-cyclooctadien ließ sich mit N-Bromsuccinimid glatt in das 2, 3, 8, 9-Tetracarbomethoxy-5,11-dibromo-dibenzo(a,e)-cyclooctadien überführen. Bei der Einwirkung von Kalium-t-butylat auf die Dibromverbindung in DMSO entstand aber (VIIa) nur in Spuren:



1.1.4 Synthese der Monophosphoniumsalze(VIII)

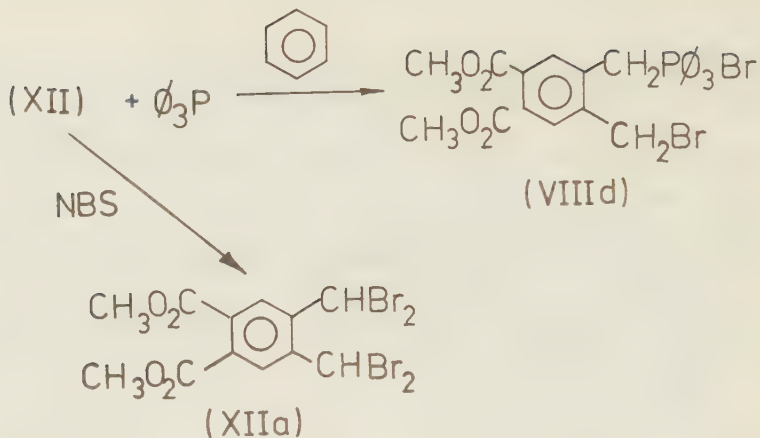
1.1.4.1 (2-Bromomethyl-4,5-dimethyl)-benzyl-triphenylphosphoniumbromid(VIIIb)



Das nach der Vorschrift von Bergmann et al.⁸⁷⁾ hergestellte 1.2-Bis(chlor-methyl)-4.5-dimethylbenzol läßt man mit einem Überschuß von Natriumacetat in Eisessig zum Di-Acetat(IX) reagieren, das dann nach bekannten Verfahren in die Di-brom-Verbindung(X) überführbar ist⁹²⁾. Umsetzung mit Triphenylphosphin vervollständigt die Reaktionsfolge.

1.1.4.2 2-Bromomethyl-4,5-bis(carbomethoxy)benzyl-triphenylphosphoniumbromid(VIII d)





Bromierung des Esters (XI) mit N-Bromsuccinimid in absolutem CCl_4 und Reaktion der Brom-Verbindung (XII)⁹³⁾ mit Triphenylphosphin in Benzol führt zum Phosphonium-Salz (VIIId) in 86 % Ausbeute.

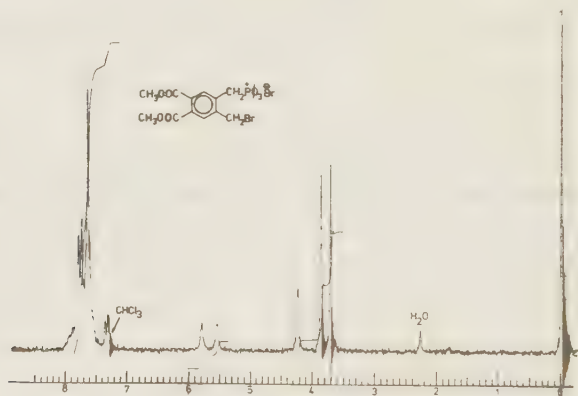
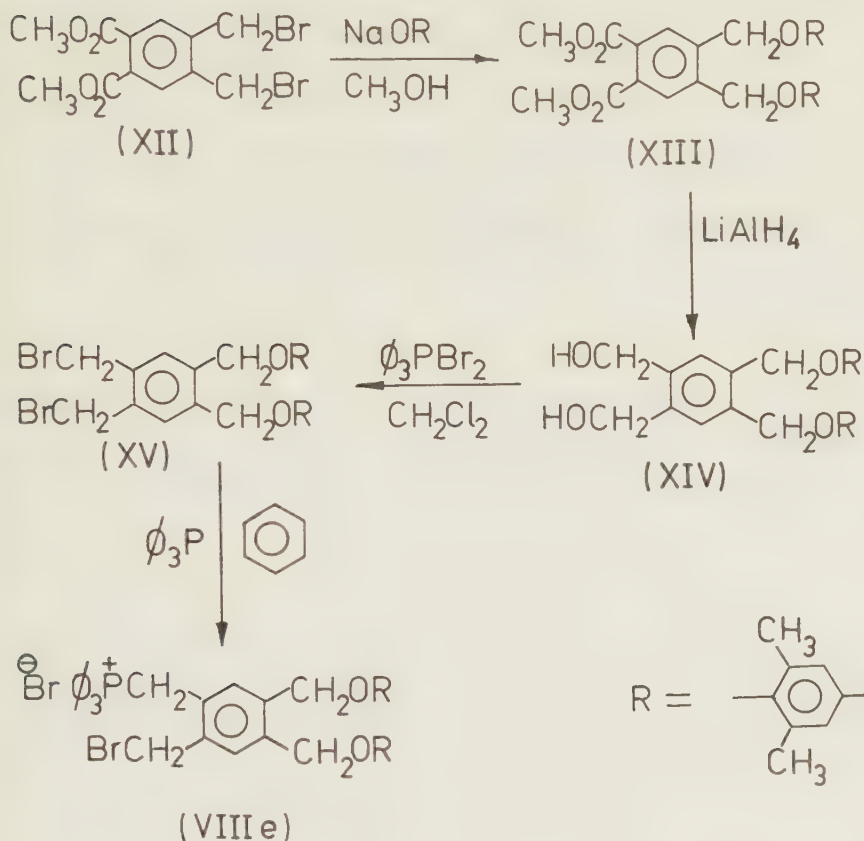


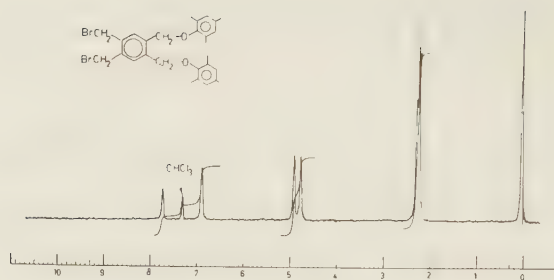
Abb. 13

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS) des Phosphoniumsalzes (VIIId)

1.1.4.3 2-Bromomethyl-4,5-bis(mesityloxymethyl)benzyl-triphenyl-
phosphoniumbromid (VIIIe)



Eine William'sche Äthersynthese an (XII) führt zum Äther (XIII), der mit LiAlH_4 in Äther oder Tetrahydrofuran glatt zum Diol (XIV) reduziert werden kann. Die Umwandlung zur Brom-Verbindung (XV) erfolgt am besten mit $\phi_3\text{PBr}_2$ bei 0°C . Mit Triphenylphosphin in Benzol erhält man dann das Phosphoniumsalz (VIIIe).



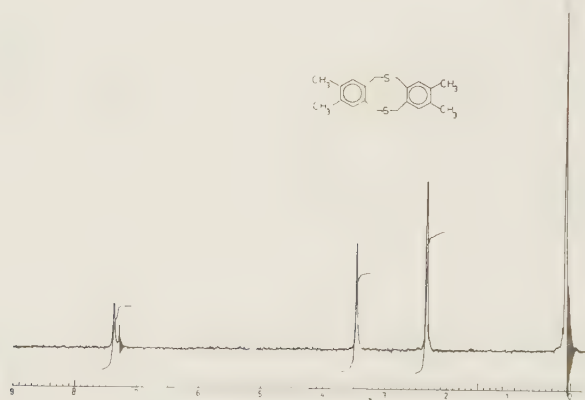
a)

Abb. 14

^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: TMS) von

a) (XV)

b) (XVI)



b)

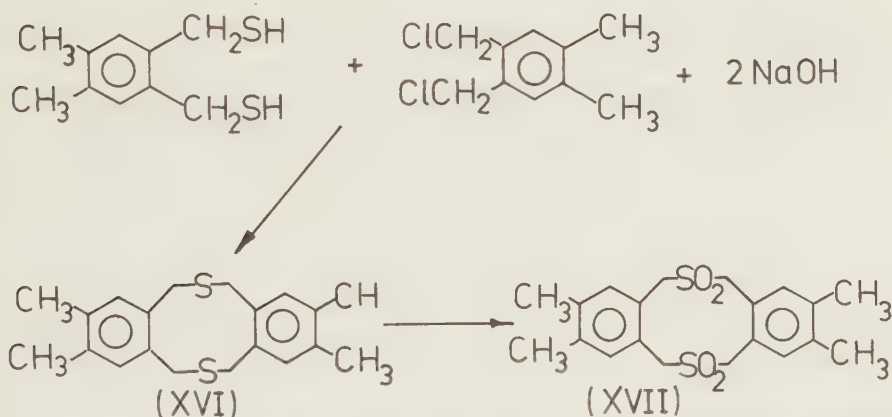
1.2 Ober Schwefel-organische Verbindungen

Die großen Erfolge bei den Synthesen von C=C-Doppelbindungen über Schwefel-derivate (siehe Abschnitt B.3.1), regten dazu an, den Anwendungsbereich dieser Methoden auf [2.2]Orthocyclophan-Systeme zu überprüfen.

1.2.1 Reaktion cyclischer Sulfone unter Ramberg-Bäcklung-Bedingungen

1.2.1.1 Mit 2,11-Dithia-6, 7, 15, 16-tetramethyl-[3.3]orthocyclophandisulfon (XVII)

1.2.1.1.1 Synthese des Sulfons



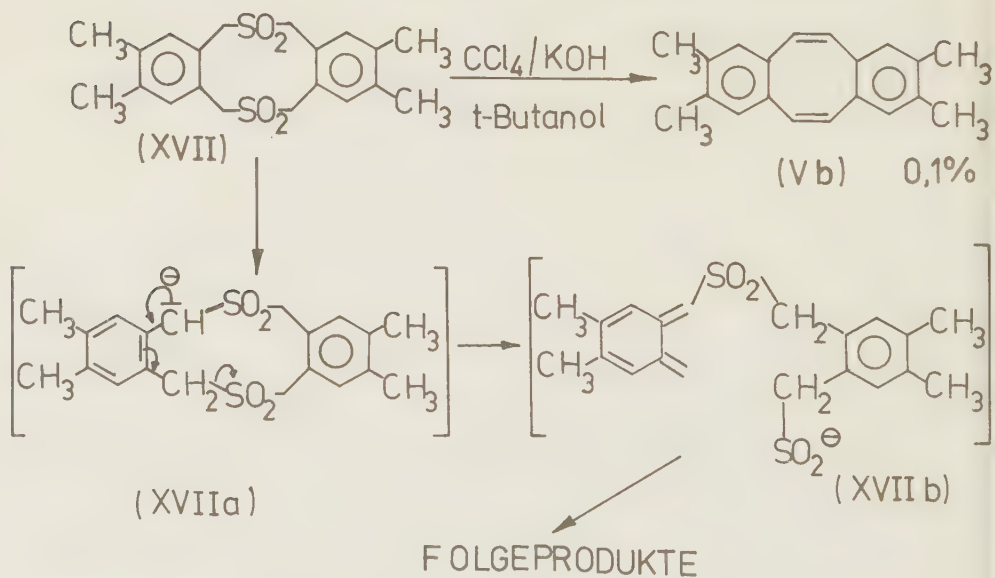
Löst man 1,2-Bis(mercaptomethyl)-4,5-dimethylbenzol⁸⁷⁾ und 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol⁸⁷⁾ in Benzol auf und läßt diese Mischung zu einer Lösung von Natriumhydroxid in Äthanol bei 70° C zutropfen, so kann man nach der Aufarbeitung in 86 % Ausbeute die Verbindung (XVI) isolieren. Einwirkung von 30 % H₂O₂ auf den Thioäther überführt diesen in praktisch quantitativer Ausbeute zum Sulfon (XVII).

Während das Sulfid (XVI) sich noch etwas in Chloroform löst, ist das Sulfon (XVII) nur in konzentrierter Schwefelsäure gut und in Trifluoressigsäure etwas löslich.

¹H-NMR-, IR- und Massenspektrum beweisen eindeutig die Strukturen der neuen Verbindungen.

1.2.1.1.2 Umsetzung des Sulfon(XVII) mit CCl₄ und Kaliumhydroxid

Läßt man auf die Verbindung (XVII) bei Raumtemperatur nach der Methode von C. Y. Meyers et al.⁶⁰⁾ Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid einwirken, so kann bei der Aufarbeitung mit Benzol und säulenchromatographischer Reinigung der Kohlenwasserstoff (Vb) in nur 0,1 % Ausbeute isoliert werden. Dieses Ergebnis wird auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht verändert.



Die niedrige Ausbeute des tetramethylierten Dibenzo(a,e)cyclooctens (Vb) ist dadurch erklärbar, daß das im Primärschritt der Reaktion gebildete Carbanion (XVIIa) eine 1,4-Eliminierung unter Bildung der o-quinoiden Struktur (XVIIb) auslöst, aus der dann nicht näher untersuchte Folgeprodukte entstehen.

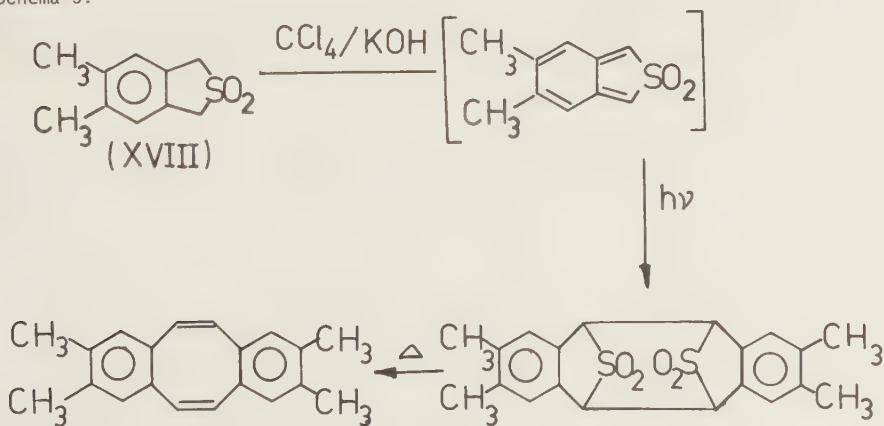
Die Auffassung der 1.4-Eliminierung als Konkurrenzreaktion zur Ramberg-Bäcklund-Reaktion bei der Darstellung von (Vb) kann dazu verwendet werden, daß man an geeigneten Systemen entweder den Eliminierungsschritt unterbindet und damit die Ramberg-Bäcklund-Reaktion mehr zum Zuge kommen läßt oder gerade die Fragmentierungstendenz zur o-chinoiden Struktur benutzt, unter einer $[4\pi + 4\pi]$ Cycloaddition und SO_2 -Abspaltung den Kohlenwasserstoff(Vb) in einer höheren Ausbeute als bei der oben bezeichneten Umsetzung von (XVII) entstehen zu lassen.

An welchen Systemen diese Überlegung ausprobiert wurde, wird im Folgenden näher erläutert.

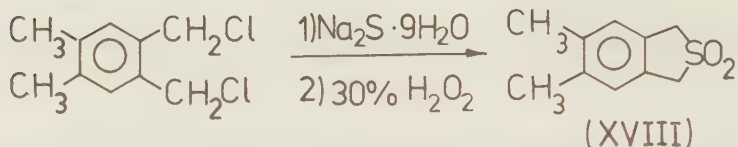
1.2.1.2 Einwirkung von CCl_4 und Kaliumhydroxid auf 5,6-Dimethyl-1,3-dihydro-isothianaphthen-2,2 dioxid(XVIII) unter Bestrahlung

Da M. P. Stevens et al.⁹⁴⁾ gefunden hatten, daß 1,3-Diphenyl-isobenzofuran unter Lichteinwirkung das $[4\pi + 4\pi]$ Cycloadditions-Produkt in 31 % Ausbeute bildet, wurde mit der Synthese von (XVIII) der im Schema 5 gezeigte Reaktionsverlauf beabsichtigt:

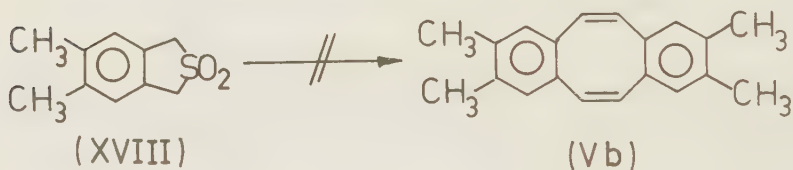
Schema 5:



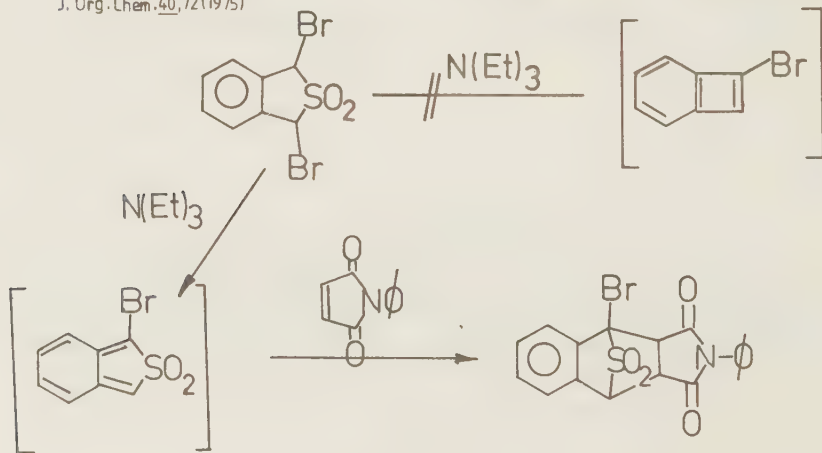
Das für die Umsetzung benötigte Isothianaphthen-Derivat ließ sich nach einem allgemein bekannten Verfahren bequem durch Reaktion von 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol mit Natriumsulfid und anschließender Oxidation darstellen:



Bringt man nun (XVIII) mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid unter Bestrahlung mit einer 400 W Tageslampe zur Reaktion und behandelt das anfallende Produkt mit siedendem Phthalsäuredimethylester, so kann nach der Aufarbeitung der Kohlenwasserstoff (Vb) jedoch nicht isoliert werden: *)



*) Während diese Untersuchungen liefen, haben M. P. Cava et al. bewiesen, daß am 1,3-Dihydro-1,3-dibromoisothianaphthen-2,2 dioxid unter Baseneinwirkung kein von einer Ramberg-Bäcklund-Reaktion herrührendes Produkt entsteht: J. Org.Chem. 40, 72 (1975)



1.2.1.3 Mit 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-5,7 dihydro-dibenzo[c,g]thionin-6,6 dioxid (XXIII)

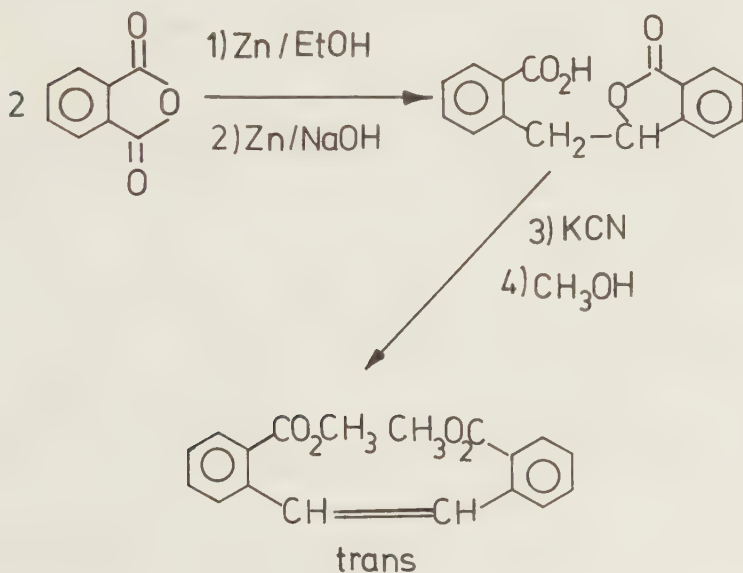
1.2.1.3.1 Darstellung des Thionin-Derivates (XX)

Die in C.1.2.1.1.2 für das geringe Entstehen des 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a, e)cycloocten verantwortlich gemachte 1,4-Eliminierung am Ortho-cyclophan-Sulfon (XVII), sollte sich mit Hilfe der Verbindung (XXIII) einschränken lassen.

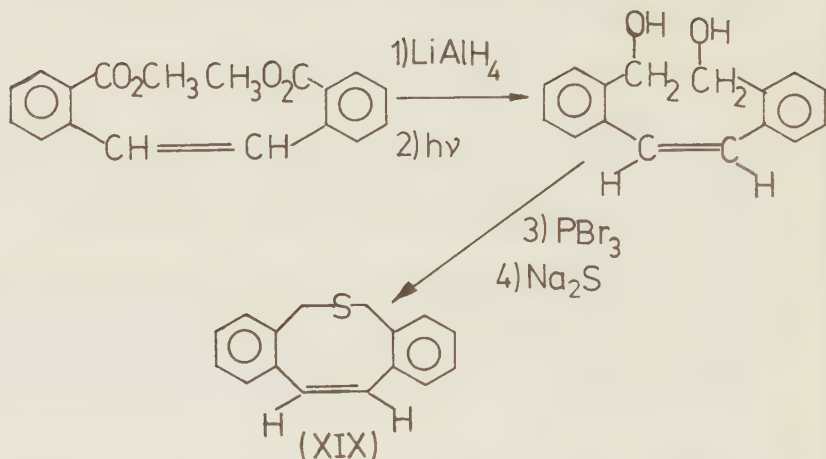
In der Literatur ist die Synthese des 5,7-dihydro-dibenzo[c,g]thionin (XIX) mit Hilfe der Einwirkung von Natriumsulfid auf 2,2'-bis(brommethyl)cis-Stilben durch W. D. Ollis et al.⁹⁵⁾ beschrieben. Die Darstellung des cis-Stilben-Derivates erfordert aber viele Vorstufen, wie das Schema 6 zeigt:

Schema 6:

E. D. Bergmann u. Z. Pelchowicz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4281 (1953)

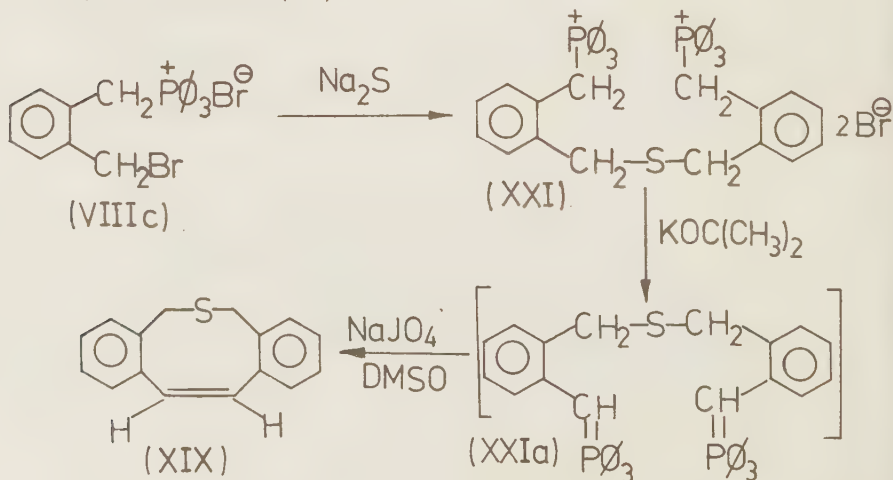


W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. (Perkin I) 1976, 926

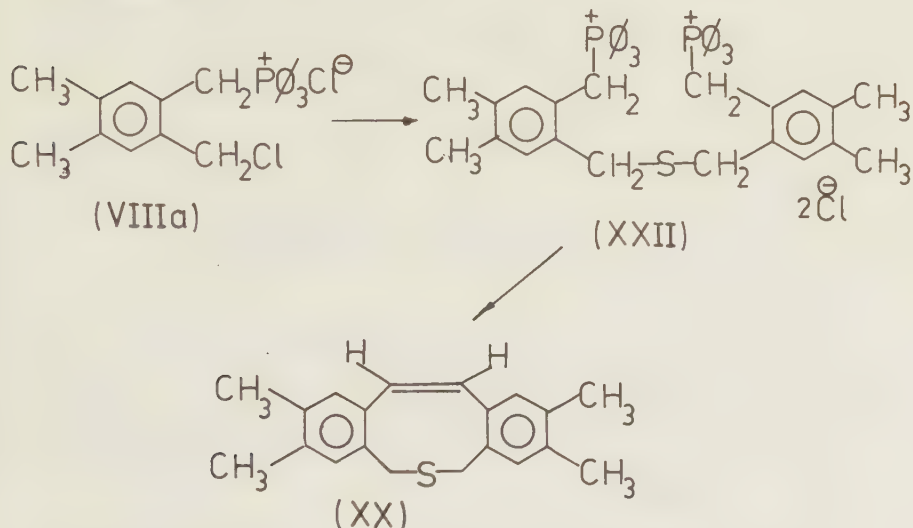


Auf der Suche nach einem verkürzten Syntheseweg konnte eine Methode gefunden werden, die die Darstellung der Sulfonverbindung (XXIII) bequem ermöglicht. Vorversuche hatten gezeigt, daß Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid und Natrium-benzyl-mercaptid nicht unter Triphenylphosphinsulfid-Abspaltung reagieren.

In einer Modellreaktion gelang daher glatt die Umsetzung des Phosphoniumsalzes (VIIIC) mit Natriumsulfid zum Bis(o,o'-triphenylphosphoniomethyl) dibenzylsulfid-dibromid (XXI):

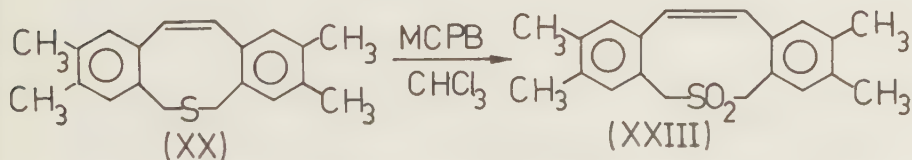


Überraschend gut verlief dann die Umsetzung des nicht isolierten Phosphorans (XXIa) mit NaJO_4 in DMSO und Toluol unter Bildung des Thionin-Derivates (XIX). Die Oxidation der Phosphoran-Gruppe läuft demnach der Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid den Rang ab. Auf demselben Wege erhält man (XX) in 60 % Ausbeute:



Die spektroskopischen Daten belegen jede einzelne Stufe.

Der letzte Schritt zum Sulfon (XXIII) verlief mit m-Chlorperbenzoesäure ohne Schwierigkeiten:



Das ^1H -NMR-Spektrum von (XXIII) zeigt die Methylgruppen bei $\delta = 2,3$ ppm als etwas verbreitertes Singulett, die Methylen-Protonen bei $\delta = 4,66$ ppm die vinyllischen Wasserstoffe absorbieren bei $\delta = 6,63$ ppm und die aromatischen Protonen zeigen sich als zwei Singulets bei $\delta = 7,1$ ppm und $\delta = 7,17$ ppm. Die Integrationskurve gibt das richtige Verhältnis von 6 : 2 : 1 : 1 : 1 wieder.

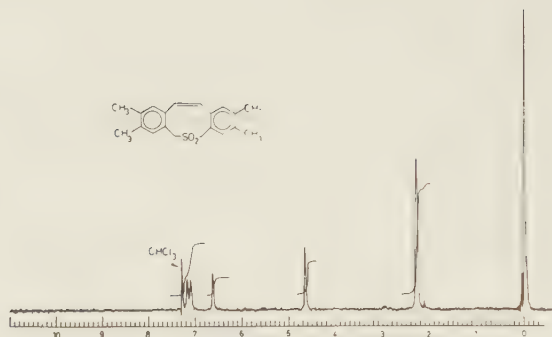


Abb. 15

¹H-NMR-Spektrum (aufgenommen in CDCl₃; innerer Standard: TMS)
von 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-5,7-dihydro-dibenzo[c,g]thionin-
6,6 dioxid

Das IR-Spektrum gibt eindeutig das Fehlen einer trans-Doppelbindung und die
beiden typischen Absorptionen der Sulfongruppe bei $\bar{\nu} = 1110 \text{ cm}^{-1}$ bzw.
 $\bar{\nu} = 1313 \text{ cm}^{-1}$ an.

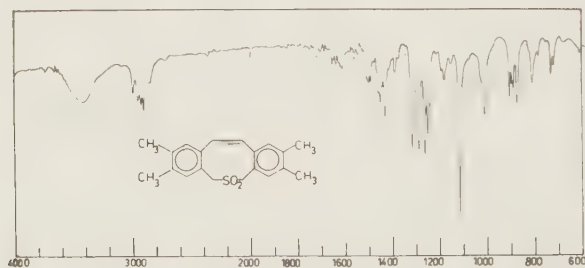
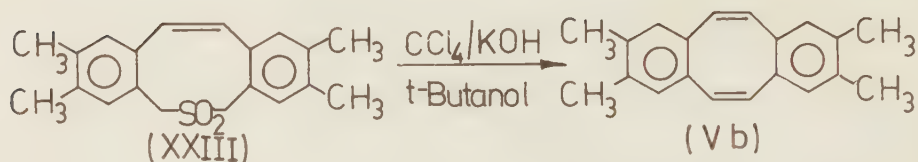


Abb. 16

IR-Spektrum (in KBr) vom Sulfon (XXIII)

Erst bei Raumtemperatur setzt eine, durch langsame hellbraune Färbung der CCl_4 -Phase erkennbare Reaktion ein.



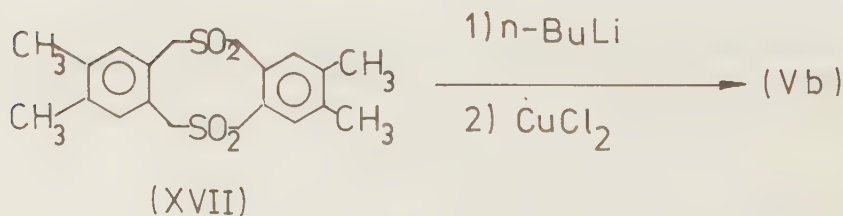
Nach der Aufarbeitung isoliert man jedoch die Verbindung (Vb) nur in 2,5 % Ausbeute.

1.2.2 Umsetzung des 6, 7, 15, 16-Tetramethyl-2,11-dithia[3.3]orthocyclophandisulfon (XVII) unter reduktiven bzw. oxidativen Bedingungen

Die von L. A. Paquette et al.⁶²⁾ bzw. J. S. Grossert und Mitarbeiter⁶⁴⁾ entwickelten Methoden (siehe Abschnitt A.3.1.2.1) zur Bildung einer C=C-Doppelbindung, legten es nahe, diese Reaktionsweisen in ihrer Anwendbarkeit zur Darstellung von Dibenzocyclooctatetraen-Derivaten zu überprüfen.

Läßt man nach L. A. Paquette n-Butyllithium auf eine Suspension des Disulfon (XVII) in Dioxan einwirken und gibt die Mischung dann zu Lithiumalanat in Dioxan, so kann man nach der Aufarbeitung keinen Kohlenwasserstoff (Vb) finden, wie mit Hilfe einer auf anderem Wege dargestellten Probe des Kohlenwasserstoffs (Vb) und Dünnschicht-Chromatographie beweisbar ist.

Anders ist das Verhalten des Disulfon (XVII) gegenüber den oxidativen Bedingungen von J. S. Grossert und Mitarbeiter:



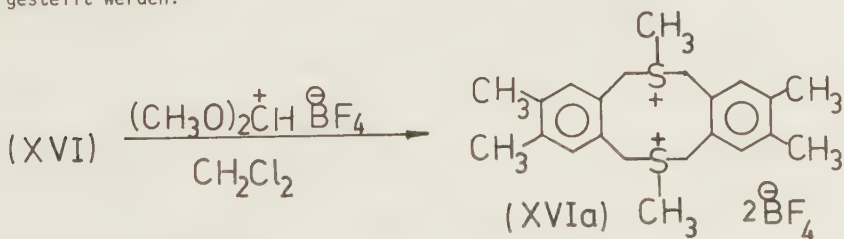
Hier läßt sich nach der Aufarbeitung der Kohlenwasserstoff (Vb) in 2 % Ausbeute isolieren. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß das Kupfer(II) Ion durch Komplexbildung mit der Sulfongruppe die Carbanionstufe teilweise stabilisiert und somit die 1,4-Eliminierung, die die niedrige Ausbeute der Verbindung (Vb) verursacht, etwas einschränkt.

Mit p-Chloranil bzw. 2,3-Dicyano-4,5 dichloro-p-benzochinon als Oxidationsmittel konnte kein Kohlenwasserstoff (Vb) nachgewiesen werden

1.2.3 Umsetzungen mit 6, 7, 15, 16-Tetramethyl-2, 11-dithia[3.3]ortho-cyclophan (XVI)

Da die Versuche, über eine zweifache Wittig'sche Thioätherumlagerung an (XVI) den Kohlenwasserstoff (Vb) darzustellen fehlschlagen bzw. ein ebenso recht bescheidenes Ergebnis brachten *), wurde versucht, die von V.Boeckelheide und Mitarbeiter eingeführte Methode (Stevensumlagerung mit anschließender Hoffmann-Eliminierung) zur Bildung von C=C-Doppelbindungen auf die Verbindung (XVI) anzuwenden.

Das zu diesem Zweck benötigte Bis-(methylsulfonium)fluoroborat-Salz von (XVI) konnte mit Hilfe des Borch-Reagenzes in fast quantitativer Ausbeute dargestellt werden:



*) Bei der Einwirkung von 2 Äquivalenten Triphenylbor und 4 Äquivalenten K-t-butylat auf (XVI) in siedendem Xylol, kann man nach der Aufarbeitung (Vb) in 3 % Ausbeute isolieren.

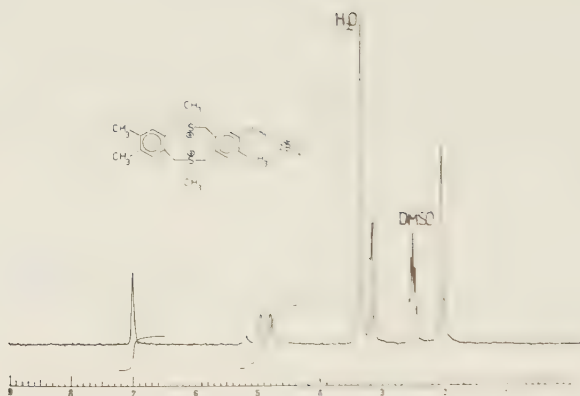
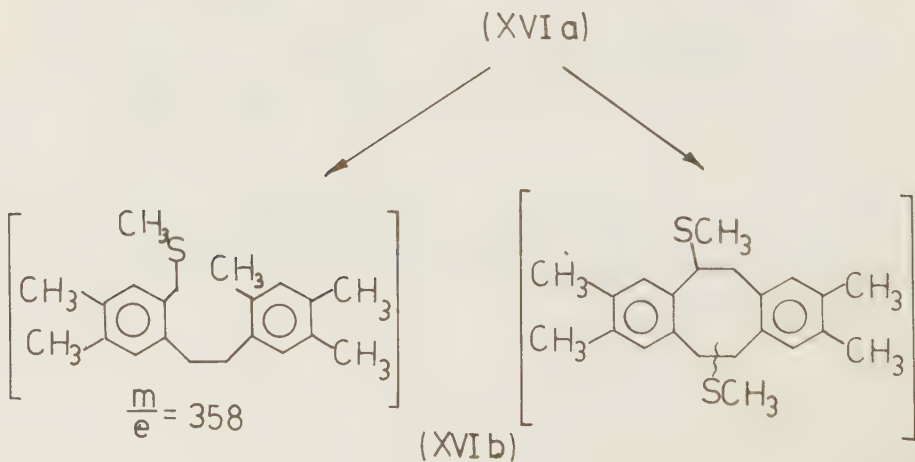
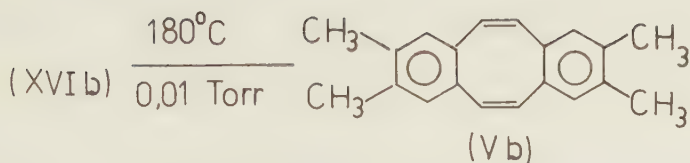


Abb. 18

^1H -NMR-Spektrum (LM: DMSO (d_6); innerer Standard: DMSO (d_6))
Bis-(methylsulfonium)fluoroborat-Salz von (XVI)

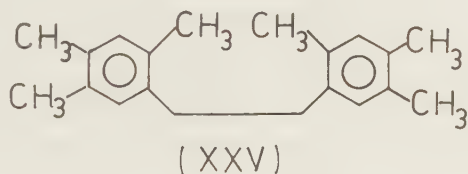
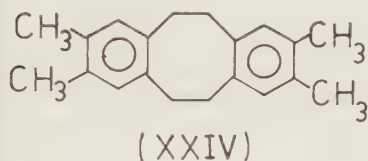
Umsetzung des Sulfoniumsalzes mit Natrium-hydrid in THF, erneute Alkylierung und nachfolgende Hoffmann-Eliminierung ließ jedoch den Kohlenwasserstoff (Vb) nur in 2 % Ausbeute entstehen. Eine Steigerung auf 5 % erreicht man, wenn das Rohprodukt der Stevens-Umlagerung (XVIb) thermisch im Hochvakuum behandelt wird:





Für die niedrige Ausbeute kann in diesem Fall nicht so sehr eine 1.4-Eliminierung und damit die für diese Systeme typische Diels-Alder-Folgereaktion verantwortlich gemacht werden,⁹⁶⁾ sondern eine Ringöffnungsreaktion, wie aus dem Massenspektrum (70 eV; 95°C; Direkteinlaß; Molekülion $[M]^+$ bei $\frac{m}{e} = 358$) des Stevens-Umlagerungs-Produktes (XVIb) hervorgeht.

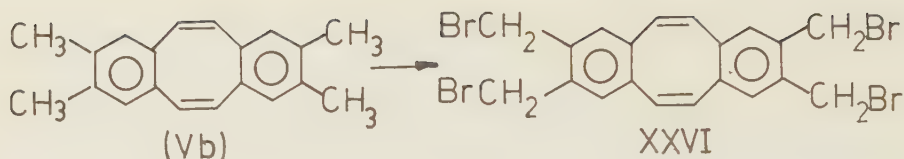
Ein zusätzliches Argument für die Ringöffnungsreaktion ergibt sich aus der Behandlung von (XVIb) mit Raney-Nickel. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich neben 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a,e)cyclooctadien (XXIV) auch 1,2-Bis(2, 4, 5-trimethylphenyl)äthan (XXV) isolieren:



1.3 Synthese von 2, 3, 8, 9-Tetrabrommethyl-dibenzo(a,e)cycloocten (XXVI)

1.3.1 Bromierung des 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a,e)cycloocten mit N-Bromsuccinimid

Die Darstellung der Tetrabromverbindung (XXVI) erwies sich als äußerst schwierig.



Erste, orientierende Versuche zeigten, daß bei der Einwirkung von 4 Äquivalenten N-Bromsuccinimid auf ein Äquivalent Kohlenwasserstoff (Vb) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und katalytischen Mengen Dibenzoylperoxid stets ein Gemisch der Bis- und tris(brommethyl)-Derivate von (Vb) und nur Spuren von (XXVI) entstanden.

Dieses Ergebnis wurde weder geändert durch aus Wasser umkristallisiertes und über Phosphorpentoxid getrocknetes N-bromsuccinimid noch durch Zugabe wechselnder Mengen von Dibenzoylperoxid bzw. Azoisobutyronitril.

Für die Umsetzung von 5 mmol des Kohlenwasserstoffs (Vb) konnten die Reaktionsbedingungen optimiert werden auf 14,5 % Ausbeute an Tetrabromverbindung (XXVI). Bei der Aufarbeitung erwies sich die nicht gute Löslichkeit von (XXVI) in Methylenchlorid und ihre Stabilität gegenüber chromatographischen Trennoperationen als äußerst hilfreich.

Die spektroskopischen Daten weisen eindeutig auf die Verbindung (XXVI) hin. So zeigt das Massenspektrum, neben dem Molekülpeak, einen sukzessiven Abbau von 4 Bromatomen.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält drei Singulets, wobei die Methylen-Gruppen bei $\delta = 4,6$ ppm erscheinen, die vinyllischen Wasserstoffe bei $\delta = 6,7$ ppm absorbieren und die aromatischen Protonen bei $\delta = 7,06$ ppm.

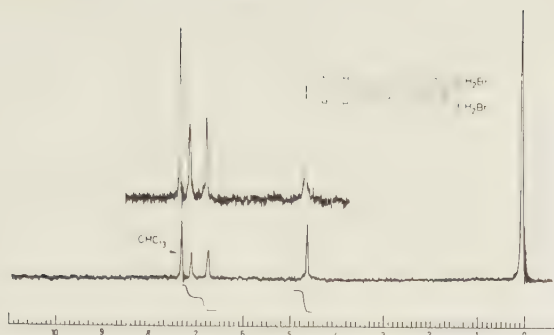


Abb. 17

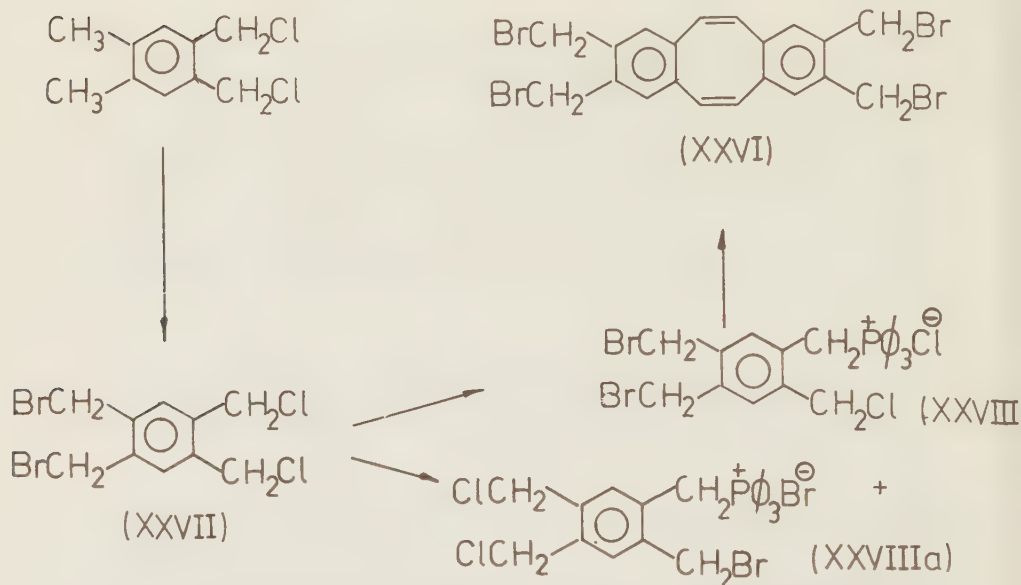
¹H-NMR-Spektrum vom 2, 3, 8, 9-Tetra(bromomethyl)-
dibenzo(a,e)cycloocten

Der endgültige Strukturbeweis konnte durch Ätherspaltung des 2, 3, 8, 9-Tetra(mesityloxymethyl)-dibenzo(a,e)cycloocten (VIIb) mit 48 %-iger Bromwasserstoffsäure erbracht werden. Die hierbei isolierte Verbindung zeigt, neben gleichen spektroskopischen Daten, keine Schmelzpunktsdepression mit der durch Bromierung erhaltenen Substanz.

1.3.2 Bildung der Tetrabromverbindung (XXVI) aus 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-di(chlormethyl)benzol (XXVII)

Ein Vergleich der unter C.1.1 und C.1.2 aufgeführten Versuche zur Darstellung von Dibenzocyclooctatetraen-Derivaten zeigt, daß die Methode der Einwirkung von Isonitropropan und Base auf Maso-phosphonium-Salze in ihrer Einfachheit und Ausbeute von keiner anderen übertroffen wird. Auch im Vergleich mit den in der Literatur bekannten Verfahren zur Dibenzo(a,e)cyclooctatetraen-Dar-

stellung ^{43a)} hat sie, gemessen an der leichten Zugänglichkeit der Ausgangs-
verbindungen, ihre Vorteile. Auf der Suche nach einer ergiebigeren Synthese
für (XXVI) wurde deshalb auf dieses Verfahren zurückgegriffen:



Bromierung von 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethyl-benzol mit N-Bromsuccinimid
in Tetrachlorkohlenstoff führt in 40 % Ausbeute zu (XXVII).

Das bekannte unterschiedliche reaktive Verhalten von Brom- gegenüber Chlor-
verbindungen bewirkte dann bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Triphenyl-
phosphin in Benzol, daß die beiden möglichen Phosphoniumsalze nicht in glei-
chen Mengen entstanden.

Nach dem aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum des Salzgemisches entsteht (XXVIIIa)
in ungefähr doppelter Menge wie das Phosphoniumchlorid (XXVIIIb).

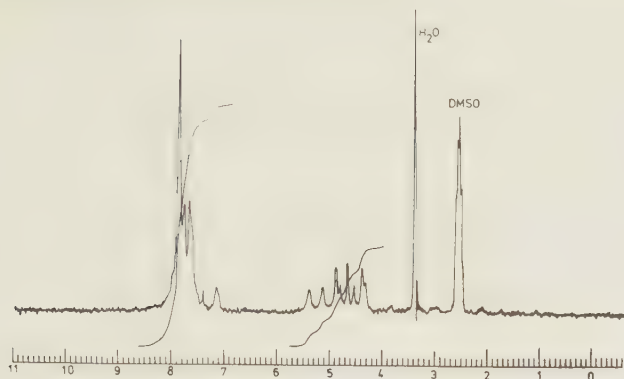


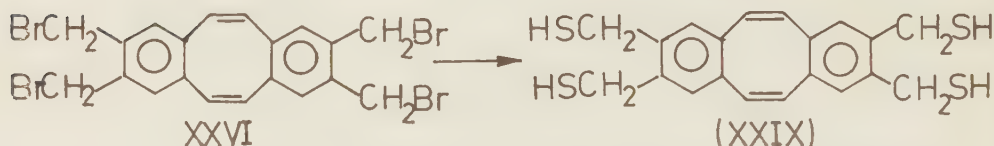
Abb. 18
 ^1H -NMR-Spektrum von (XXVIII)

Aus Vorversuchen war bekannt, daß benzyliche Brom- bzw. Chlorgruppierungen gegenüber siedendem t-Butanol stabil sind.

Daher wurde für die Umsetzung des Monophosphoniumsalz-Gemisches (XXVIII) nicht Natriumäthylat und Äthanol sondern Kalium-t-butylat in t-Butanol verwendet. Aus dem nach der Aufarbeitung anfallenden Rohprodukt läßt sich jedoch aber die gesuchte Bromverbindung (XXVI) nur schlecht isolieren. Es wurde daher das Rohprodukt zunächst mit Natriummethylat in Methanol veräthert und dann mit 48 %-iger Bromwasserstoffsäure die Methoxy-Gruppen wieder abgespalten. Durch säulenchromatographische Trennung konnte dann die Verbindung (XXVI) aber nur in 2 %-Ausbeute isoliert werden.

1.4 Darstellung von 2,3,8,9-Tetra(mercaptomethyl)dibenzo(a,e)cycloocten(XXIX)

In Anlehnung an eine von Bergmann et al.⁸⁷⁾ veröffentlichte Methode konnte ohne Schwierigkeiten und in hoher Ausbeute die Tetramercapto-Verbindung (XXIX) synthetisiert werden.



Durch Umsetzung von Thioharnstoff mit der Tetrabromverbindung (XXVI) unter Luftabschluß in siedendem Isopropanol wird intermediär das Isothioroniniumsalz hergestellt, das, ohne weitere Isolierung, mit konzentriertem Ammoniak zum Mercaptid gespalten wird.

Läßt man unter Kühlung halbkonzentrierte Salzsäure einfließen, so fällt die Tetramercapto-Verbindung sofort als schwerlöslicher Niederschlag in 80 %-Ausbeute aus.

IR-, ¹H-NMR und Massenspektrum stehen im Einklang mit der Struktur von (XXIX).

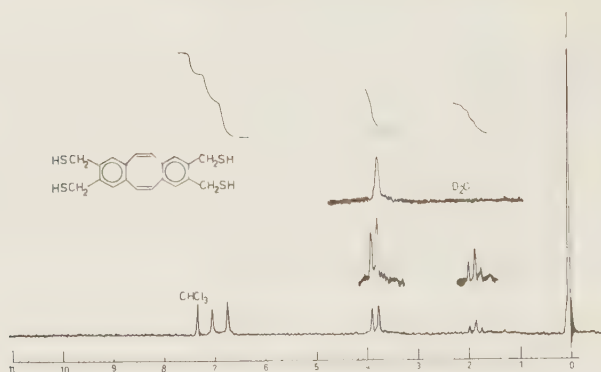


Abb. 19

¹H-NMR-Spektrum von
2,3,8,9-Tetrakis(mercaptomethyl)dibenzo(a,e)cycloocten

2. Vierfach Schwefel-überbrückte Phane

Die Überlegung, die Coronan-Moleküle über Schwefel-organische Verbindungen darzustellen, setzte einmal voraus, daß die Synthese der Ausgangsverbindungen 2, 3, 8, 9-Tetrakis(brommethyl)dibenzo(a, e)cycloocten (XXVI) und damit 2, 3, 8, 9-Tetrakis(mercaptomethyl)dibenzo(a, e)cycloocten (XXIX) gelang, zum anderen mußte das Problem geklärt werden, ob die Bildung vierfach Schwefel-überbrückter Cyclophane in für solche Systeme vernünftigen Ausbeuten möglich ist. Diese Frage wurde mit Hilfe der in 2.1 zu beschreibenden Modellreaktion überprüft.

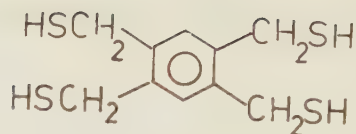
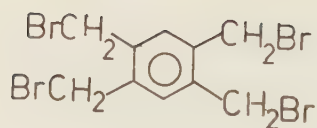
2.1 2, 11, 20, 23-Tetrathia[3.3.3.3](1, 2, 4, 5)Cyclophan (XXXI c)

Nach der Thioharnstoffmethode läßt sich aus 1, 2, 3, 5-Tetra(brommethyl)benzol leicht die Mercaptanverbindung (XXX) herstellen und deren Umsetzung mit der obigen Bromverbindung führte nach der Aufarbeitung zur Isolierung eines Produktes, von dem man die Struktur (XXXI c) postulieren kann.

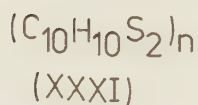
Die von dem isolierten Produkt (XXXI) erhaltene Elementaranalyse legt eine Verbindung der Summenformel $(C_{10}H_{10}S_2)_n$ nahe und es war zu untersuchen, welchen Wert n hat.

Für $n = 1$ ist vom Werdegang der Verbindung her der Dithiatricyclus (XXXI b) denkbar. *) Gegen diese Verbindung sprechen aber eindeutig die spektroskopischen Befunde. So zeigt das aufgenommene 1H -NMR-Spektrum (wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung ein gepulstes Spektrum) eindeutig das Fehlen des für die in der Literatur bekannten Verbindung (XXXI b) typischen Singulets bei $\delta = 4,23$ ppm der Methylengruppen und des Singulets der aromatischen Protonen bei $\delta = 7,16$ ppm.

*) Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von F. Vögtle et al., Chem. Ber. 110, 3052 (1977), in der sich der Hinweis befindet, daß die Verbindung (XXXI c) mit Hilfe der obigen Darstellungsmethode in seinem Arbeitskreis nicht dargestellt werden konnte und daß statt dessen der Dithiatricyclus (XXXI b) erhalten wurde. Für das Scheitern der Synthese von (XXXI c) werden vor allem sterische Gründe verantwortlich gemacht.



(XXX)



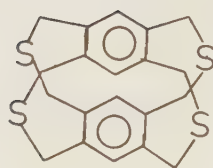
$n = 1, 2, 3, \dots$

$n = 1$: (XXXIb)

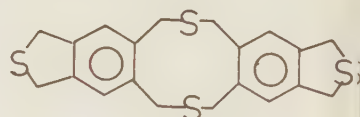
$n = 2$: (XXXIa)



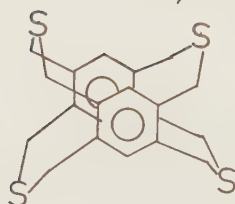
(XXXIb)



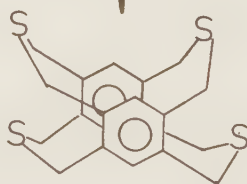
(XXXIc)



(XXXId)



(XXXIe)



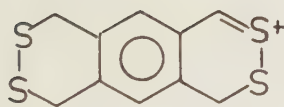
(XXXIf)



(XXXIg)

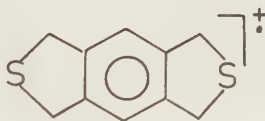
Der auf der Kieselgel-DC-Platte mit Benzol als Laufmittel ermittelte Wert $R_f = 0,316$ für das Produkt (XXXI) spricht andererseits gegen das Vorliegen einer polymeren Verbindung. Dies, zusammen mit dem Befund, daß im Massenspektrum (70 eV, 170°C; Direktinlaß) von (XXXI) kein Hinweis auf Fragmente vorliegt, die durch De-Telomerisierung von Verbindungen mit $n > 2$ entstanden sind, läßt als mögliche Diskussionsgrundlage für die Struktur des isolierten Produktes (XXXI) nur die Verbindungen (XXXI c) und (XXXI d) als sinnvoll erscheinen.

Das Massenspektrum von (XXXI) zeigt den für die Summenformel $(C_{10}H_{10}S_2)_2(XXXIa)$ zu erwartenden Moleküllenpeak (M^+) bei $\frac{m}{e} = 388$ und dessen Zerfall in die intensivsten Fragmente bei $\frac{m}{e} = 194, 193, 192, 191, 190, 148$ und 147 . Diese Bruchstücke lassen sich dadurch erklären, daß die Verbindungen (XXXI c) bzw. (XXXI d) (s. Seite 86) unter den angegebenen Aufnahmebedingungen symmetrisch gespalten werden zum Fragment (XXXI h), das dann sowohl unter sukzessivem Abbau von vier Wasserstoffatomen als auch durch Abspaltung von Thioformaldehyd weiter zerfällt.



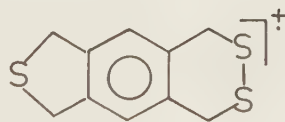
$$\frac{m}{e} = 257$$

(XXXI j)



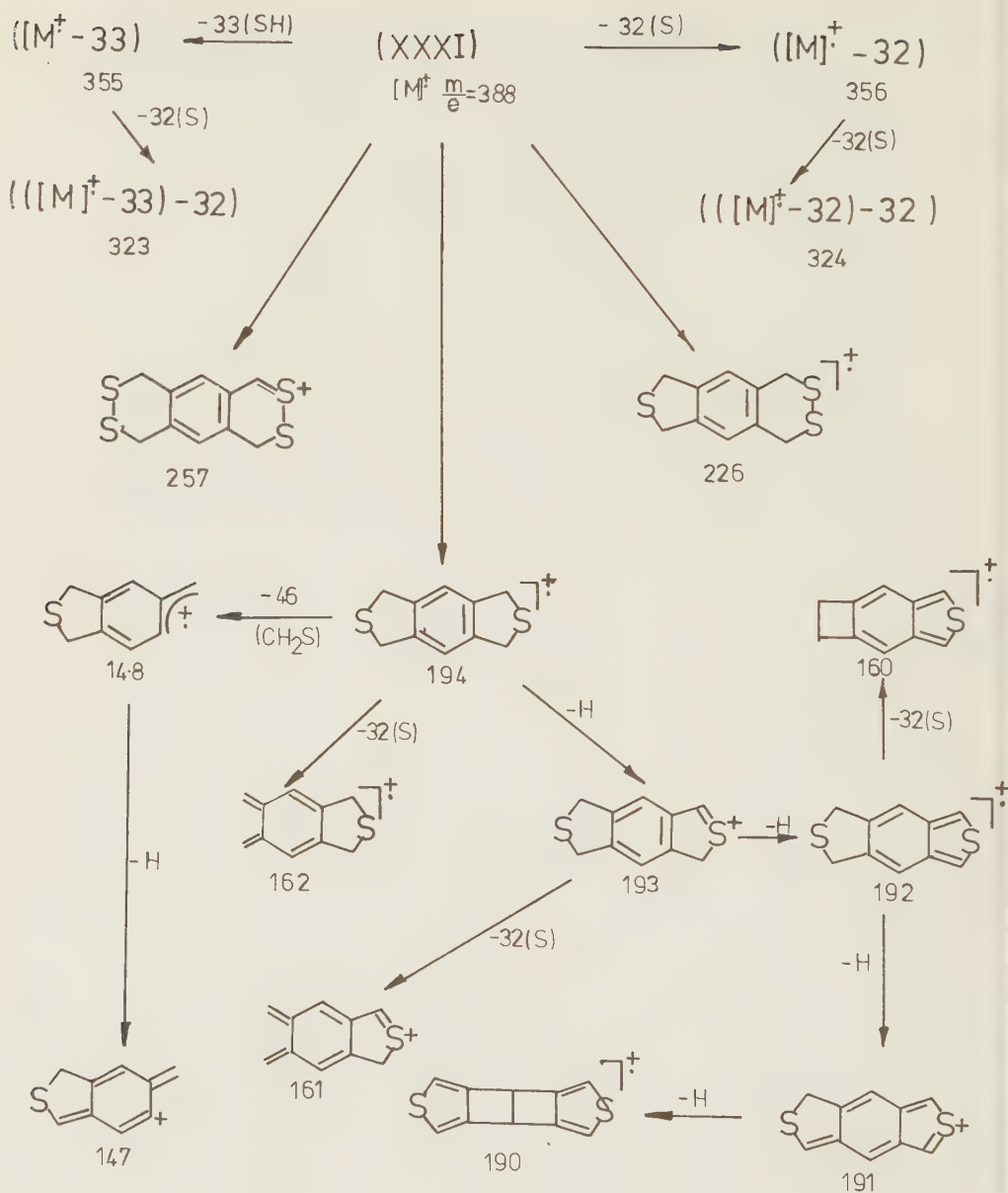
$$\frac{m}{e} = 194$$

(XXXI h)

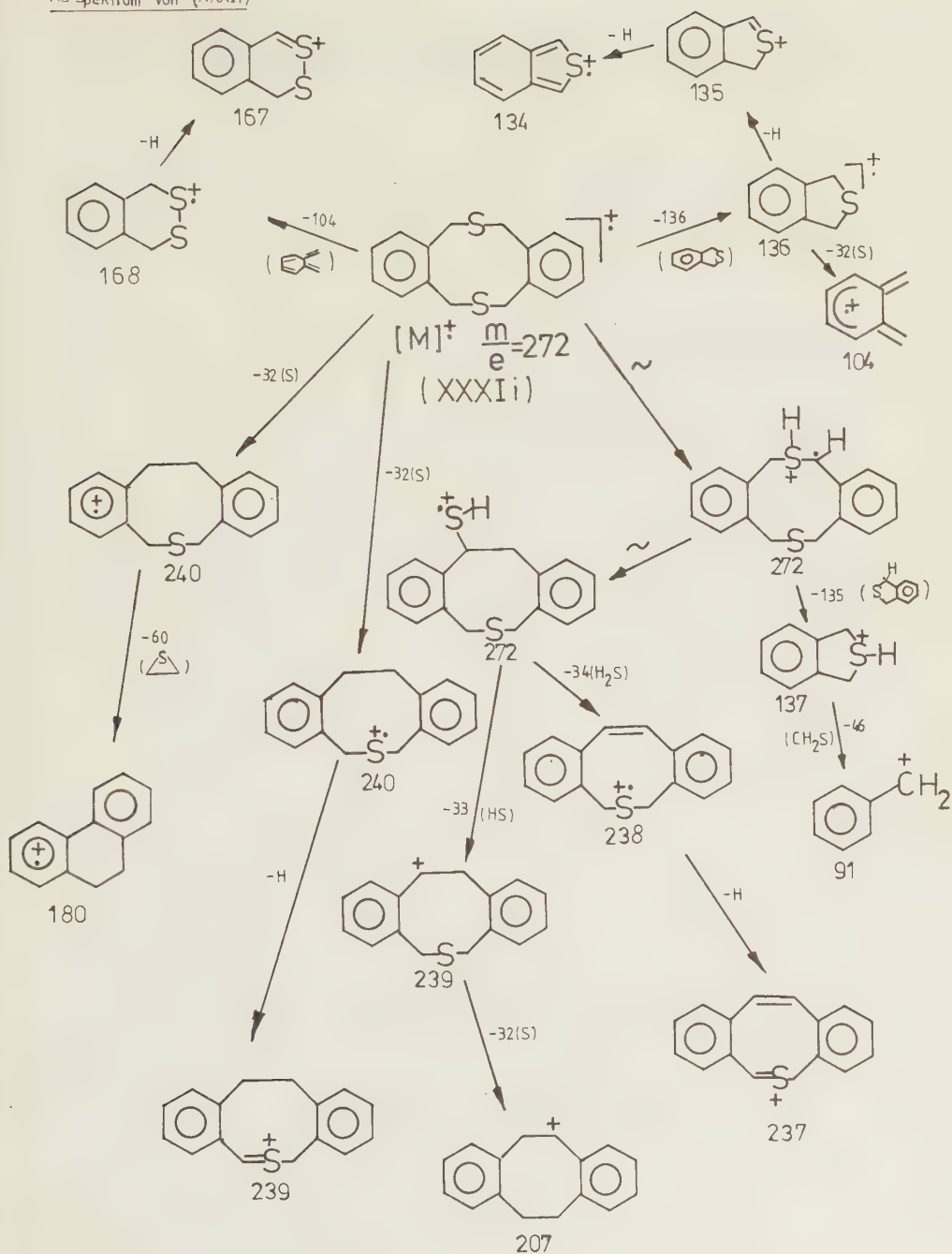


$$\frac{m}{e} = 226$$

(XXXI k)



MS-Spektrum von (XXXIi)



Daß diese symmetrische Spaltung bei ortho-überbrückten Thiacyclophanen bevorzugt ist, geht auch aus dem Massenspektrum der Verbindung (XXXIi) und dem der Verbindung (XVI) (s. Seite 67) hervor.

An dem massenspektroskopischen Verhalten der Verbindungen (XXXIi) und (XVI) fällt auf, daß neben der symmetrischen Spaltung auch Fragmente mit einer Disulfid-Brücke auftreten. Ob dies bei solchen Systemen immer der Fall sein wird, kann mit dem wenigen vorliegenden Material nicht ausgesagt werden.

Im MS-Spektrum des Produktes (XXXI) tritt ein sehr schwaches Signal bei $\frac{m}{e} = 257$ (0,1 %) auf. Dieses Fragment (XXXI j) läßt sich nach der soeben diskutierten Disulfidbildung zwanglos aus der Struktur (XXXI c) erklären. Des weiteren tritt aber auch bei $\frac{m}{e} = 226$ (1,4 %) (XXXI k) ein Signal auf, das sich aus dem gleichen Grunde sowohl aus der Struktur (XXXI c) als auch aus (XXXI d) (s. Seite 86) erklären läßt.

Eine Aussage, ob das isolierte Produkt die Struktur (XXXI c) oder (XXXI d) hat, läßt sich somit aufgrund des MS-Spektrums nicht machen. Eine Entscheidung wird mit Hilfe des gepulsten ^1H -NMR-Spektrums von (XXXI) möglich.

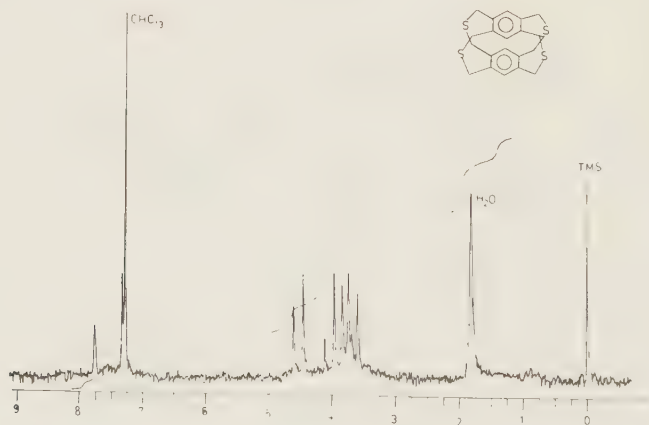
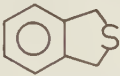
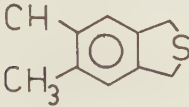
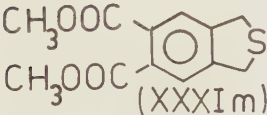
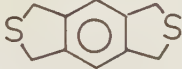


Abb. 20 : ^1H -NMR-Spektrum von (XXXI)

Tabelle 3: ^1H -NMR-spektroskopische Daten für ausgewählte Methylenprotonen, aromatische und olefinische Wasserstoffe (60 MHz; innerer Standard TMS; LM: CDCl_3)

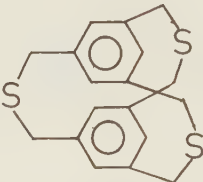
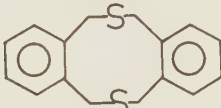
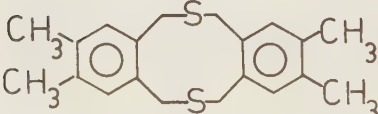
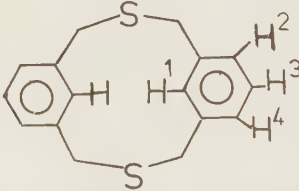
a)

	$-\text{CH}_2-$ [ppm]	Ar-H [ppm]	Olefin. H [ppm]
 *)	$\delta = 4,2$	$\delta = 7,2$	
	$\delta = 4,25$	$\delta = 7,0$	
 (XXXIm)	$\delta = 4,266$	$\delta = 7,6$	
 **)	$\delta = 4,23$	$\delta = 7,16$	
 (XXXIIb)	$\delta = 4,2$	$\delta = 7,05$	$\delta = 6,79$

*) Dargestellt nach: M. P. Cava und A.A. Deana,
J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959)

**) Dargestellt nach: M.P. Cava, A.A. Deana und K. Muth,
J. Amer. chem. Soc. 82, 2524 (1960)

Tabelle 3: (Fortsetzung)

b)	$-\text{CH}_2-$ [ppm]	Ar-H [ppm]
*) 	$\delta = 3,83(\text{s})$	$\delta = 6,9(\text{s})$
 (XXXIn)	$\delta = 3,4(\text{s})$	$\delta = 7,4(\text{mc})$
 (XVI)	$\delta = 3,4(\text{s})$	$\delta = 7,33$
**) 	$\delta = 3,72(\text{s})$	$\delta = 6,76(\text{H}^1, \text{s})$ $\delta = 6,86(\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{d})$

*) Lit. 69b)

**) V. Boekelheide und R.H. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 95, 1547 (1974)

Wie aus der Tabelle 3a hervorgeht, sind die chemischen Verschiebungen für die Methylenprotonen in den aufgeführten benzokondensierten Dihydrothiophen-Verbindungen fast unabhängig davon, welche Substituenten sich in der 4,5-Stellung zur Methylengruppe befinden. (Sie liegen alle bei $\delta = 4,2$ ppm.)

Das ^1H -NMR-Spektrum von (XXXI) zeigt bei $\delta = 4,2$ ppm kein Signal, ein Befund, der für die postulierte Verbindung (XXXI c) spricht.

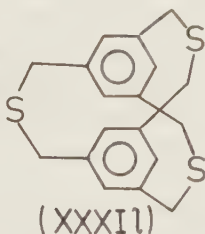
Das ^1H -NMR-Spektrum von (XXXI) zeigt weiterhin, daß die chemische Verschiebung für die Methylengruppen sich hauptsächlich zwischen $\delta = 3,5 - 4,1$ ppm befindet. Da die in der Tabelle 3b aufgeführten ortho- bzw. meta-Cyclophan-Systeme im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für die Methylen-Protonen alle unterhalb von $\delta = 4,0$ ppm zeigen, ist auch dieser Befund mit der Verbindung (XXXI c) vereinbar.

Wie aus der Tabelle 3b weiterhin hervorgeht, erscheinen die aromatischen Protonen bei den ortho- bzw. meta-überbrückten Cyclophanen um $\delta = 7$ ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (XXXI) treten in diesem Bereich Signale bei $\delta = 7,3$ ppm und $\delta = 7,73$ ppm auf.

Während sich das Signal bei $\delta = 7,3$ ppm mit der Struktur von (XXXI c) vereinbaren läßt, ist eine Begründung für das bei tieferem Feld liegende Signal bei $\delta = 7,73$ ppm für die Verbindung (XXXI c) noch nicht möglich.

Von dem Molekül (XXXI c) würde man erwarten, daß es ein AB-System für die Methylen-Protonen liefert. Im Gegensatz zum Befund von V. Boekelheide et al., die für das Trithiaphan^{69b} (XXXI l) im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylenprotonen



nur ein Singulett erhielten, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von (XXXI) jedoch zwei AB-Systeme.

Dieser Befund würde dadurch erklärbar, daß das freie Hindurchschwingen der ortho-ständigen Schwefelbrücken, gemessen an der NMR-Zeitskala, schon bei Raumtemperatur gehindert ist.

Für (XXXI c) gibt es die Konformationsisomeren (XXXI e), (XXXI f) und (XXXI g).

Aus Modellbetrachtungen folgt, daß das Konformere (XXXI e) in seiner Bildung aus sterischen Gründen deutlich den beiden übrigen Konformationsisomeren benachteiligt ist.

Tabelle 5: Die im ^1H -NMR-Spektrum zu erwartenden Signale für (XXXI f) und (XXXI g)

(XXXI g) C_{2h}	-CH ₂ -	Ar-H
	2 AB-Systeme	1 Signal
(XXXI f) C_{2v}	-CH ₂ -	Ar-H
	2 AB-Systeme	2 Signale

Die beiden Konformationen mit C_{2v} bzw. C_{2h} -Symmetrie unterscheiden sich aber, wie aus Molekülbetrachtungen folgt, kaum in ihrer Energielage, so daß mit einer bevorzugten Bildung des einen vor dem anderen nicht zu rechnen ist.

Beim Vorliegen einer Mischung von (XXXI g) und (XXXI f) müßte man aber, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, mit vier AB-Systemen und drei Signalen im aromatischen Bereich rechnen. Ob das dritte Signal in diesem Bereich durch den Chloroform-Peak verdeckt wird und ob die vier AB-Systeme sich zufällig zu zwei AB-Systemen überlagern, sind noch offene Fragen.

Zur Sicherstellung der Struktur (XXXI c) ist daher noch eine Röntgenstrukturanalyse notwendig.

2.2 2, 11, 30, 33-Tetrathia[3.3.3](1, 2, 4, 5)Cyclo-(2, 3, 8, 9)
dibenzo(a, e)cyclooctenophan (XXXII d) *)

Bei der Umsetzung der Bromverbindung (XXVI) mit der Tetramercaptan-Verbindung (XXX) isoliert man nach der chromatographischen Aufarbeitung das Produkt (XXXII), das aufgrund der Elementaranalyse eine Zusammensetzung von $(C_{15}H_{13}S_2)_n$ hat.

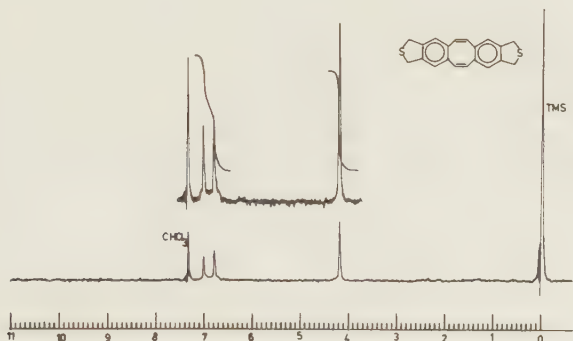
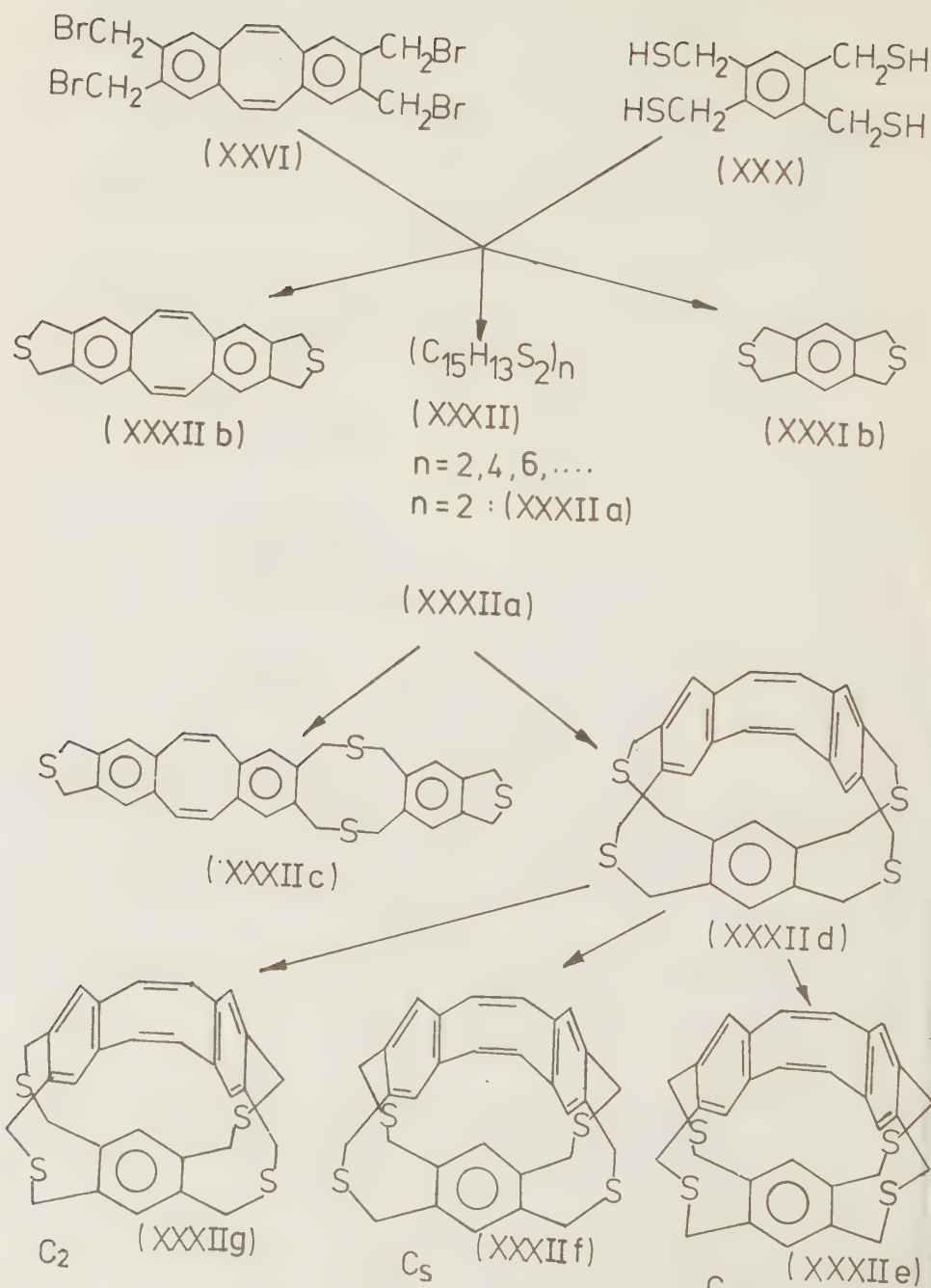


Abb. 21 : 1H -NMR-Spektrum von (XXXII b)

In diesem Fall mußte man zunächst nicht nur Anhaltspunkte über die Größe von $-n-$ haben, sondern man mußte auch das zufällige Vorliegen eines 1 : 1 Gemisches der Verbindung (XXXII b) und (XXXI b) ausschließen. **) Zu diesem Zweck wurde (XXXII b) durch Einwirkung von Natriumsulfid auf die Brom-Verbindung (XXVI) in Isopropanol dargestellt. Auf der Kieselgel-DC-Platte mit Benzol als Laufmittel zeigt (XXXII b) einen Wert $R_f = 0,450$. (Für XXXI b) bzw. (XXXII) erhält man dagegen unter den gleichen Bedingungen $R_f = 0,413$ bzw. $R_f = 0,120$.)

*) Zur Nomenklatur der Phane siehe F. Vögtle et al. ⁹⁷⁾

**) Das Entstehen dieser Verbindung konnte man aufgrund des Argumentes von F. Vögtle et al. in dem auf Seite 85 aufgeführten Literaturzitat nicht ausschließen.



Trägt man die Verbindungen (XXXI b), (XXXII) und (XXXII b) gemeinsam auf die Kieselgel-DC-Platte auf, so läßt sich nach Entwickeln mit Benzol eindeutig das Vorhandensein von (XXXI b) und (XXXII b) in dem isolierten Produkt (XXXII) ausschließen.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Ausgangskomponenten (XXVI) und (XXX) läßt eine Aussage über n zu.

Es kann n in (XXXII) nur gerade sein, da für ungerade Werte die Ausgangsverbindungen unter Umordnung ihres Kohlenstoffgerüsts miteinander reagiert haben müßten. Dies ist aber aufgrund der Reaktionsführung auszuschließen. Des weiteren ist der R_f -Wert von (XXXII) in Benzol mit dem Vorliegen von polymerem Material, d. h. mit großem n in der Summenformel, nicht vereinbar.

So ergibt sich mit n = 4 für (XXXII) schon ein Molekulargewicht von $MG \approx 1029$. Es ist in der Literatur keine Schwefel-organische Verbindung mit vergleichbarem Molekulargewicht bekannt, die mit dem gefundenen Wert $R_f = 0,120$ im Einklang steht.

Auch das Massenspektrum (70 eV, 255°C; Direkteinlaß) von (XXXII) macht den Wert n = 2 wahrscheinlich. Hier treten oberhalb von $\frac{m}{e} = 514$ keine Signale auf.

Man kann also davon ausgehen, daß das isolierte Reaktionsprodukt (XXXII a) ist. Als mögliche Strukturen müssen aus dem Werdegang des Produktes heraus die Verbindungen (XXXII c) und (XXXII d) diskutiert werden.

Während das Massenspektrum keine eindeutige Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Moleküle zuläßt, hilft hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (XXXII) weiter. *)

So wie im Abschnitt C.2.1 für das isolierte Produkt (XXXI) anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein Dihydrothiophen-Strukturfragment ausgeschlossen wurde, läßt sich auch mittels des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (XXXII) die Verbindung

*) Das als Begleitsubstanz auftretende Dioctylphthalat kann im MS-Spektrum eindeutig identifiziert werden.

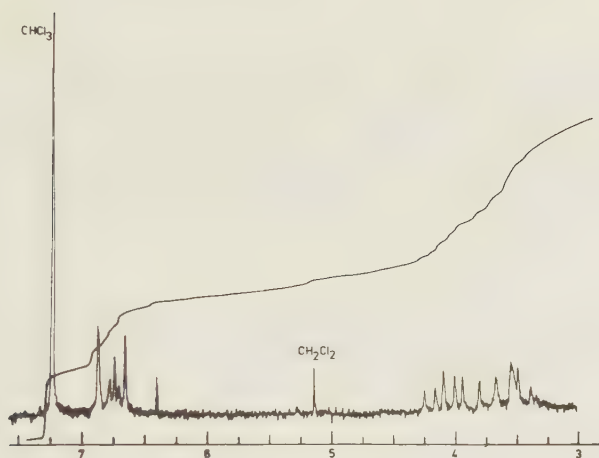
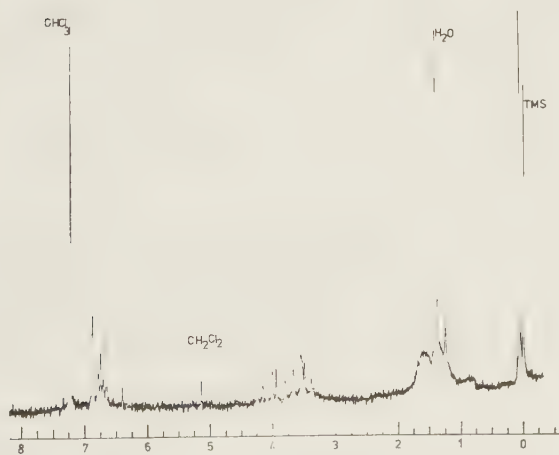


Abb.22: ^1H -NMR-Spektrum von (XXXII)



(XXXII c) als Hauptbestandteil von (XXXII) unwahrscheinlich machen. Es tritt zwar bei $\delta = 4,28$ ppm ein Signal auf, das für (XXXII c) spricht, die Integrationskurve jedoch zeigt, daß (XXXII c) nur als Verunreinigung enthalten sein kann.

Weiter fällt im Spektrum auf, daß über $\delta = 7$ ppm außer dem Chloroform-Signal kein weiteres auftritt. Man muß zwar die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß der Lösungsmittelpeak ein Signal verdeckt; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (XXXII b) zeigt aber, daß dann zusätzlich ein Signal bei $\delta = 7,0$ ppm auftreten muß. Gerade das Fehlen dieses Signals macht das Vorliegen der postulierten Struktur (XXXII d) wahrscheinlich.

Alle Signale der Methylen-Protonen von (XXXII d) liegen in dem erwarteten Bereich von $\delta = 3,4 - 4,26$ ppm (s. Tabelle 3, Seite 91). Auch die chemische Verschiebung der aromatischen und olefinischen Protonen ist mit der Struktur von (XXXII d) zu vereinbaren.

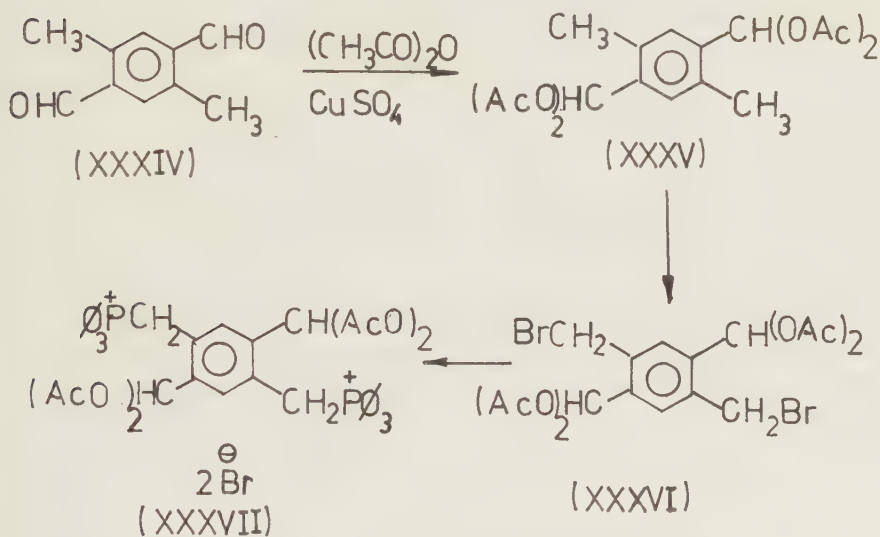
Für die Verbindung (XXXII d) erwartet man, falls die Schwefelbrücken konformativ leicht beweglich sind, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylengruppen zwei AB-Systeme, für die aromatischen Protonen zwei und für die olefinischen Wasserstoffe ein Signal.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (XXXII) zeigt aber sowohl im Bereich $\delta = 3,4 - 4,26$ ppm als auch bei $\delta = 6,42 - 6,89$ ppm eine kompliziertere Aufspaltung. Ob diese zusätzlichen Linien durch eine noch nicht bekannte Verunreinigung oder durch die Konformationsisomeren (XXXII e), (XXXII f) und (XXXII g) verursacht werden, kann aufgrund des Spektrums nicht ausgesagt werden. Zur Klärung der Frage, ob sich bei der Reaktion eines oder mehrerer der angegebenen Konformationsisomere von (XXXII d) gebildet haben, soll eine Röntgenstrukturanalyse zu Hilfe genommen werden.

Es sei erwähnt, daß bei der Umsetzung der Bromverbindung (XXVI) mit dem Tetramercaptan (XXXIX) (s. Seite 84), ein Produkt isoliert werden kann, das im Massenspektrum (70 eV, 255°C, Direkteinlaß) den für 2,21,40,43-Tetrathia [3.3.3.3] (2,3,8,9)-dibenzo(a,e)cyclooctenophan zu erwartenden Molekülionenpeak bei $\frac{m}{e} = 640$ zeigt. Von dieser Substanz konnte aber noch kein interpretierbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

3. Umsetzung von 2,5-Bis (diacetoxy)methyl -p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) (XXXVII)

Für die Darstellung der Coronan-Moleküle in einem Reaktionsschritt bot sich das Phosphoniumsalz (XXXVII) an, das sich durch Überführung des Terephthalaldehyd-Derivates (XXXIV) in das dazugehörige Bis-Acylal (XXXV), dessen Bromierung mit N-Bromsuccinimid in die Brom-Verbindung (XXXVI) und anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphin in n-Butanol bequem synthetisieren ließ:



Setzt man das Phosphoniumsalz (XXXVII) in abs. Äthanol mit Natriumäthylat um, so können zwar bei der Aufarbeitung sehr geringe Mengen an Triphenylphosphin und in über 80 % Triphenylphosphinoxid isoliert werden, in den Massenspektren der einzelnen Fraktionen fehlt aber jeder Hinweis auf die Bildung der Coronan-Moleküle.

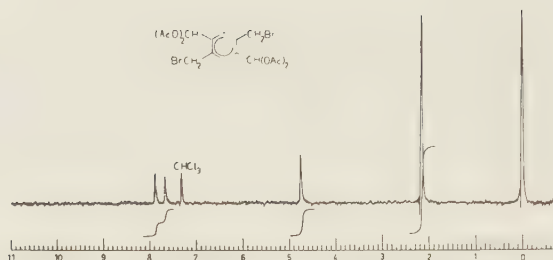


Abb. 21

^1H -NMR-Spektrum des 1,4-Bis (diacetoxy)methyl -2,5-bis(bromomethyl)-benzol (XXXVI)

Es sei angemerkt, daß an diesem experimentellen Ergebnis auch nichts geändert wird, wenn an Stelle des Acylal-Phosphonium-Salzes das 2,5-Di-formyl-p-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumbromid) mit Natriumäthylat zur Reaktion gebracht wird.

D. Tabellenübersicht

Tabelle: Wasserstoff-Koordinaten (P_i^H ; $i = 1-6$; $i = 19-30$)

	x	y	z
P_1^H	1,577350	0,000000	1,78230
P_2^H	-0,788675	1,266025	1,78230
P_3^H	-0,788675	-1,366025	1,78230
P_4^H	1,577350	0,000000	-1,78230
P_5^H	-0,788675	1,366025	-1,78230
P_6^H	-0,788675	-1,366025	-1,78230
P_{19}^H	2,21356	+2,00094	1,36732
P_{20}^H	0,626085	2,917469	1,36732
P_{21}^H	2,21356	2,00094	-1,36732
P_{22}^H	0,626085	2,917469	-1,36732
P_{23}^H	-2,839465	-0,916529	1,36732
P_{24}^H	-2,839465	+0,916529	1,36732
P_{25}^H	-2,839465	-0,916529	-1,36732
P_{26}^H	-2,839465	+ 0,916529	-1,36732
P_{27}^H	0,626085	-2,917469	1,36732
P_{28}^H	2,21356	-2,00094	1,36732
P_{29}^H	0,626085	-2,917469	-1,36732
P_{30}^H	2,21356	-2,00094	-1,36732

Alle Koordinaten müssen mit der Bindungslänge a multipliziert werden.

Tabelle: Kohlenstoff-Koordinaten P_i^C ($i = 1-30$)

	x	y	z		x	y	z
P_1^C	1,577350	0,000000	1,000000	P_{16}^C	1,577350	-0,866025	-0,500000
P_2^C	-0,788675	1,366025	1,000000	P_{17}^C	-0,038675	1,799038	-0,500000
P_3^C	-0,788675	-1,366025	1,000000	P_{18}^C	-1,538675	-0,933013	-0,500000
P_4^C	1,577350	0,000000	-1,000000	P_{19}^C	1,577350	1,732051	1,000000
P_5^C	-0,788675	1,366025	-1,000000	P_{20}^C	0,711325	2,232051	1,000000
P_6^C	-0,788675	-1,366025	-1,000000	P_{21}^C	1,577350	1,732051	-1,000000
P_7^C	1,577350	0,866025	0,500000	P_{22}^C	0,711325	2,232051	-1,000000
P_8^C	-1,538675	0,933013	0,500000	P_{23}^C	-2,288675	-0,500000	1,000000
P_9^C	-0,038675	-1,799038	0,500000	P_{24}^C	-2,288675	0,500000	1,000000
P_{10}^C	1,577350	-0,866025	0,500000	P_{25}^C	-2,288675	-0,500000	-1,000000
P_{11}^C	-0,038675	1,799038	0,500000	P_{26}^C	-2,288675	0,500000	-1,000000
P_{12}^C	-1,538675	-0,933013	0,500000	P_{27}^C	0,711325	-2,232051	1,000000
P_{13}^C	1,577350	0,866025	-0,500000	P_{28}^C	1,577350	-1,732051	1,000000
P_{14}^C	-1,538675	0,933013	-0,500000	P_{29}^C	0,711325	-2,232051	-1,000000
P_{15}^C	-0,038675	-1,799038	-0,500000	P_{30}^C	1,577350	-1,732051	-1,000000

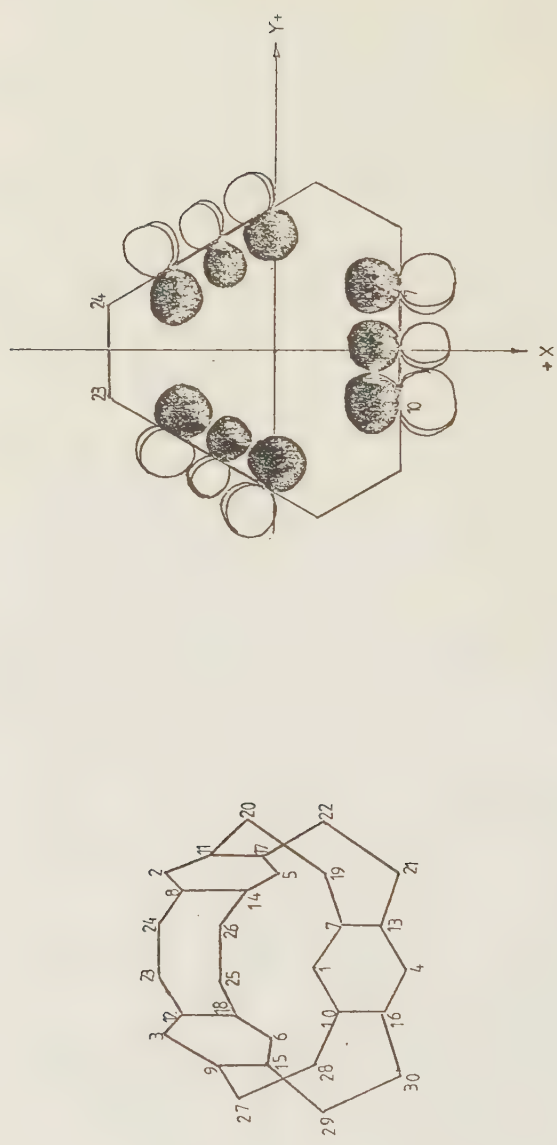
Alle Koordinaten müssen mit der Bindungslänge a noch multipliziert werden.

Symmetrieverhalten: $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$							Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$							Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$						
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z					
1	-0,1667	-0,0000	-0,0188	1				4				4	-0,1667	-0,0000	0,0188					
2	0,0834	-0,1444	-0,0188	3	0,0834	0,1444	-0,0188	6	0,0834	0,1444	0,0188	5	0,0834	-0,1444	0,0188					
7	-0,2132	-0,0329	-0,0108	10	-0,2132	0,0329	-0,0108	16	-0,2132	0,0329	0,0108	13	-0,2132	-0,0329	0,0108					
8	0,1351	-0,1682	-0,0108	12	0,1351	0,1682	-0,0108	18	0,1351	0,1682	0,0108	14	0,1351	-0,1682	0,0108					
9	0,0781	0,2011	-0,0108	11	0,0781	-0,2011	-0,0108	17	0,0781	-0,2011	0,0108	15	0,0781	0,2011	0,0108					
19	-0,1345	0,0143	0,0120	28	-0,1345	-0,0143	0,0120	30	-0,1345	-0,0143	-0,0120	21	-0,1345	0,0143	-0,0120					
20	0,0796	-0,1094	0,0120	27	0,0796	0,1094	0,0120	29	0,0796	0,1094	-0,0120	22	0,0796	-0,1094	-0,0120					
23	0,0549	0,1236	0,0120	24	0,0549	-0,1236	0,0120	26	0,0549	-0,1236	-0,0120	25	0,0549	0,1236	-0,0120					

MO-Funktion ψ_{24} : Symmetrieverhalten: A_1'

Tabelle:

Die mit Hilfe des CNDO/2 Verfahrens ermittelten Koeffizienten der $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ Funktionen an den Atomzentren Z_i (i = Atom 1,... Atom 30) für die MO-Funktionen: ψ_{69} , ψ_{68} , ψ_{66} , ψ_{62} , ψ_{59} , ψ_{58} , ψ_{57} , ψ_{54} , ψ_{53} , ψ_{52} , ψ_{45} , ψ_{42} , ψ_{41} , ψ_{24} : ψ_{70} , ψ_{71} , ψ_{72} , ψ_{73} , ψ_{74} .



Figur:15

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\psi_{24} (A_1')$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$$

Symmetrieverhalten:

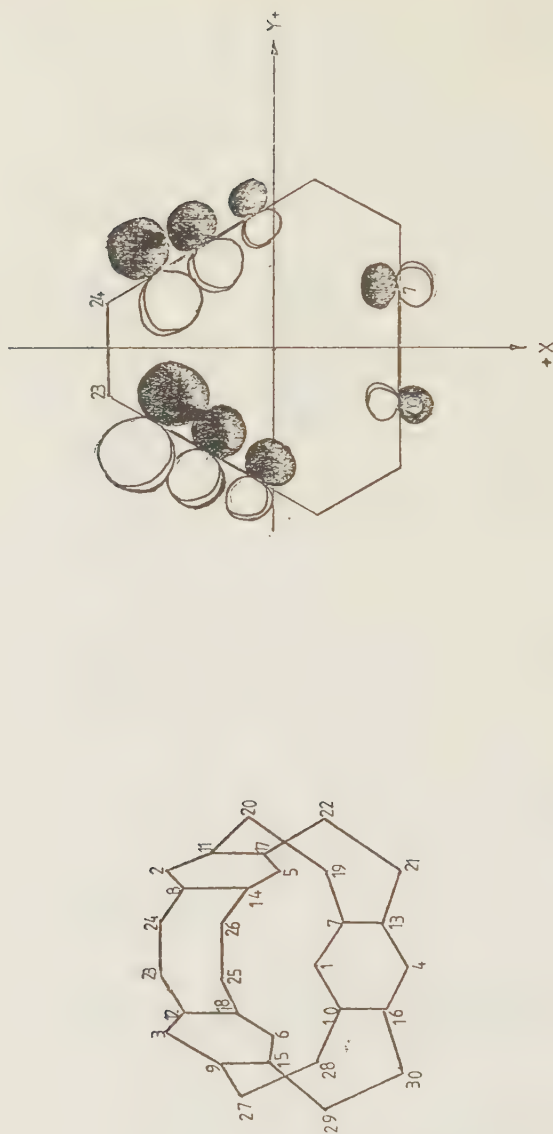
$$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	0,0000	-0,0261	-0,0000	1				4				4	0,0000	-0,0261	0,0000
2	-0,1322	0,2028	-0,294	3	0,1322	0,2028	0,0294	6	0,1322	0,2028	-0,0294	5	-0,1322	0,2028	0,0294
7	-0,1572	0,0539	0,0343	10	0,1572	0,0593	-0,0343	16	0,1572	0,0593	0,0343	13	-0,1572	0,0593	-0,0343
8	-0,0699	0,2582	-0,0075	12	0,0699	0,2582	0,0075	18	0,0699	0,2582	-0,0075	14	-0,0699	0,2582	0,0075
9	0,0634	0,0805	-0,0268	11	-0,0634	0,0805	0,0268	17	-0,0634	0,0805	-0,0268	15	0,0634	0,0805	0,0268
19	-0,1898	-0,0785	-0,0491	28	0,1898	-0,0785	0,0491	30	0,1898	-0,0785	-0,0491	21	-0,1898	-0,0785	0,0491
20	0,0536	-0,1162	-0,0102	27	-0,0536	-0,1162	0,0102	29	-0,0536	-0,1162	0,0102	22	0,0536	-0,1162	0,0102
23	0,0890	0,0207	-0,0389	24	-0,0890	0,0207	0,0389	26	-0,0890	0,0207	-0,0389	25	0,0890	0,0207	0,0389

MO-Funktion χ_{41} ; Symmetrieverhalten: E'



Figur:16

Schematische Darstellung der π -MO -Funktion : $\psi_{41} (E')$

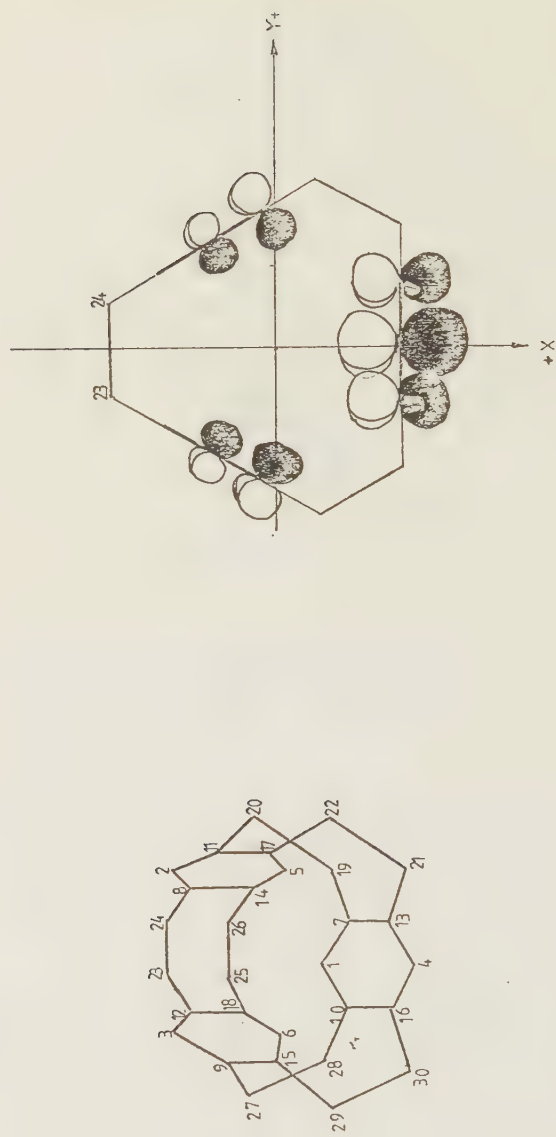
Symmetrieverhalten:
 $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	0,2792	0,0000	-0,0339	1				4				4	0,2792	0,000	0,0339
2	0,0502	-0,1322	0,0294	3	0,0502	0,1322	0,0170	6	0,0502	0,1322	-0,0170	5	0,0502	-0,1322	-0,0170
7	0,2079	-0,0481	0,0111	10	0,2079	0,0481	0,0111	16	0,2079	0,0481	-0,0111	13	0,2079	-0,0481	-0,0111
8	0,0035	0,0392	-0,0352	12	0,0035	-0,0392	-0,0352	18	0,0035	-0,0392	0,0352	14	0,0035	0,0392	0,0352
9	0,1812	0,1726	0,0241	11	0,1812	-0,1726	0,0241	17	0,1812	-0,1726	-0,0241	15	0,1812	0,1726	-0,0241
19	-0,0375	0,0318	0,0166	28	-0,0375	-0,0318	0,0166	30	-0,0375	-0,0318	-0,0166	21	-0,0375	0,0318	-0,0166
20	0,0002	0,1680	-0,0508	27	0,0002	-0,1680	-0,0508	29	0,0002	-0,1680	0,0508	22	0,0002	0,1680	0,0508
23	-0,1367	-0,1326	0,0342	24	-0,1367	+0,1326	0,0342	26	-0,1367	0,1326	-0,0342	25	-0,1367	-0,1326	-0,0342

MO-Funktion ψ_{42} : Symmetrieverhalten : E'

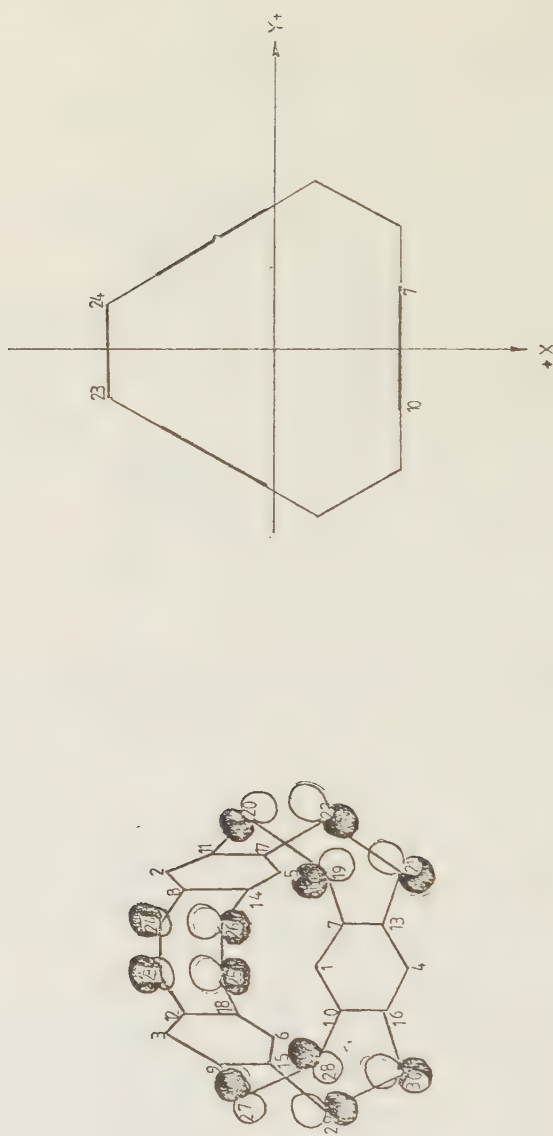


Figur:17

Schematische Darstellung der π -MO -Funktion : $\psi_{42} (E')$

Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:					
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$						$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$						$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$					
Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j		p_x	p_y	p_z	Z_k			Z_l	p_x	p_y	p_z		
1	0,0177	-0,0000	-0,1771	1					4			4	-0,0177	-0,0000	0,1771		
2	0,0088	-0,0153	-0,1771	3	0,0088	0,0153		-0,1771	6	0,0088	0,0153	5	0,0088	-0,0153	0,1771		
7	-0,0133	-0,0131	0,0490	10	-0,0133	0,0131		0,0490	16	-0,0133	0,0131	13	-0,0133	-0,0131	-0,0490		
8	0,0180	-0,0050	0,0490	12	0,0180	0,0050		0,0490	18	0,0180	0,0050	14	0,0180	-0,0050	-0,0490		
9	-0,0047	0,0181	0,0490	11	-0,0047	-0,0181		0,0490	17	-0,0047	-0,0181	15	-0,0047	0,0181	-0,0490		
19	0,0285	-0,1499	0,1617	28	0,0285	0,1499		0,1617	30	0,0285	0,1499	21	0,0285	-0,1499	-0,1617		
20	-0,1440	-0,0503	0,1617	27	-0,1440	0,0503		0,1617	29	-0,1440	0,0503	22	-0,1440	-0,0503	-0,1617		
23	0,1156	-0,0996	0,1617	24	0,1156	0,0996		0,1617	26	0,1156	0,0996	25	0,1156	-0,0996	-0,1617		

MO-Funktion ψ_{45} ; Symmetrieverhalten: A_1'

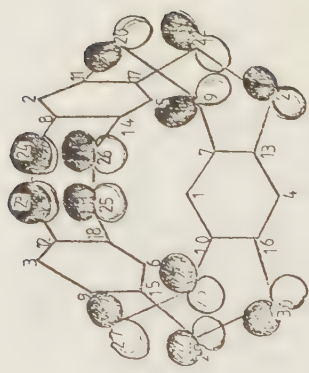
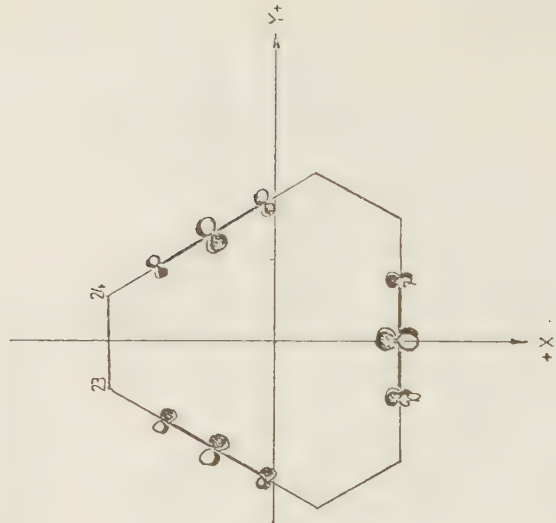


Figur:18

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\Psi_{45} (A_1')$

Symmetrieverhalten:				Symmetrieverhalten:				Symmetrieverhalten:							
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$				$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$				$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$							
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	-0,0797	-0,0000	0,0714	1				4				4	0,0797	0,0000	0,0714
2	0,0399	-0,0690	0,0714	3	0,0399	0,0690	0,0714	6	-0,0399	-0,0690	0,0714	5	-0,0399	0,0690	0,0714
7	-0,0347	0,0054	0,0195	10	-0,0347	-0,0054	0,0195	16	0,0347	0,0054	0,0195	13	0,0347	-0,0054	0,0195
8	0,0127	-0,0328	0,0195	12	0,0127	0,0328	0,0195	18	-0,0127	-0,0328	0,0195	14	-0,0127	0,0328	0,0195
9	0,0221	0,0274	0,0195	11	0,0221	-0,0274	0,0195	17	-0,0221	0,0274	0,0195	15	-0,0221	-0,0274	0,0195
19	0,0028	-0,1152	0,2466	28	0,0028	0,1152	0,2466	30	-0,0028	-0,1152	0,2466	21	-0,0028	0,1152	0,2466
20	-0,1012	-0,0552	0,2466	27	-0,1012	0,0552	0,2466	29	0,1012	-0,0552	0,2466	22	0,1012	0,0552	0,2466
23	0,0984	-0,0601	0,2466	24	0,0984	0,0601	0,2466	26	-0,0984	-0,0601	0,2466	25	-0,0984	0,0601	0,2466

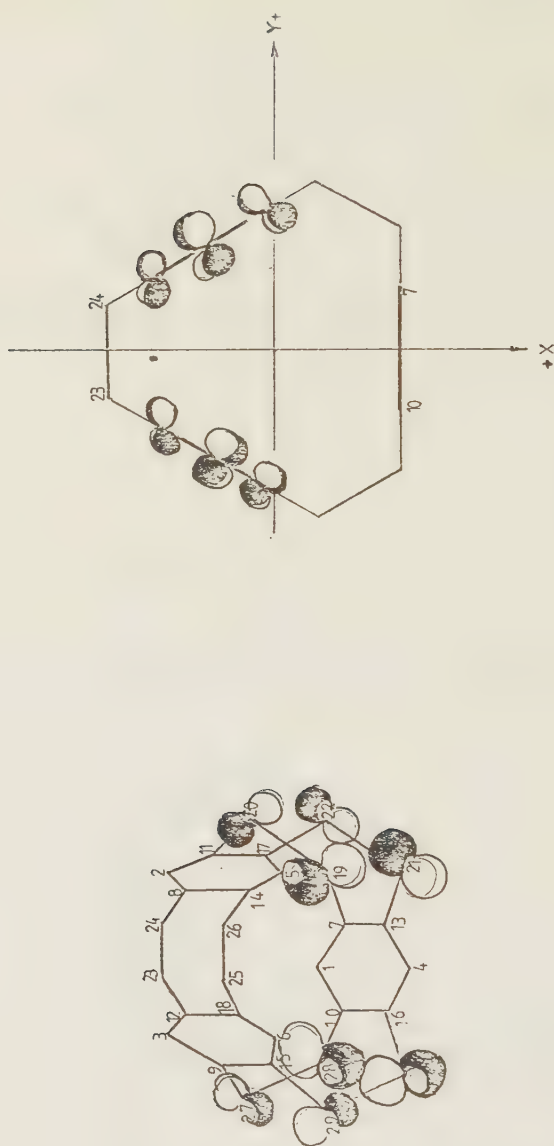
MO-Funktion ψ_{52} ; Symmetrieverhalten: A_2''



Figur:19

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\Psi_{52} (A''_2)$

Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:					
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$						$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$						$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$					
Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j	p_x	p_y	p_z	Z_k	p_x	p_y	p_z	Z_l	p_x	p_y	p_z		
1	-0,0000	-0,0457	-0,0000	1				4				4	0,0000	0,0457	-0,0000		
2	0,0678	-0,1631	-0,0018	3	-0,0678	-0,1631	0,0018	6	0,0678	0,1631	0,0018	5	-0,0678	0,1631	-0,0018		
7	0,0129	-0,0293	-0,0118	10	-0,0129	-0,0293	-0,0118	16	0,0129	0,0293	0,0118	13	-0,0129	0,0293	-0,0018		
8	-0,0171	-0,1161	0,0521	12	0,0171	-0,1161	-0,0521	18	-0,0171	0,1161	-0,0521	14	0,0171	0,1161	0,0521		
9	-0,0773	-0,0467	-0,0403	11	0,0773	-0,0467	0,0403	17	-0,0773	0,0467	0,0403	15	0,0773	0,0467	-0,0403		
19	0,0771	-0,0355	0,2445	28	-0,0771	-0,0355	-0,2445	30	0,0771	0,0355	-0,2445	21	-0,0771	0,0355	0,2445		
20	-0,1358	-0,1233	0,1498	27	0,1358	-0,1233	-0,1498	29	-0,1358	0,1233	-0,1498	22	0,1358	0,1233	0,1498		
23	-0,1825	-0,0285	0,0947	24	0,1825	-0,0285	-0,0947	26	-0,1825	0,0285	-0,0947	25	0,1825	0,0285	0,0947		



Figur: 20

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\chi_{53}'' (E'')$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$$

Symmetrieverhalten:

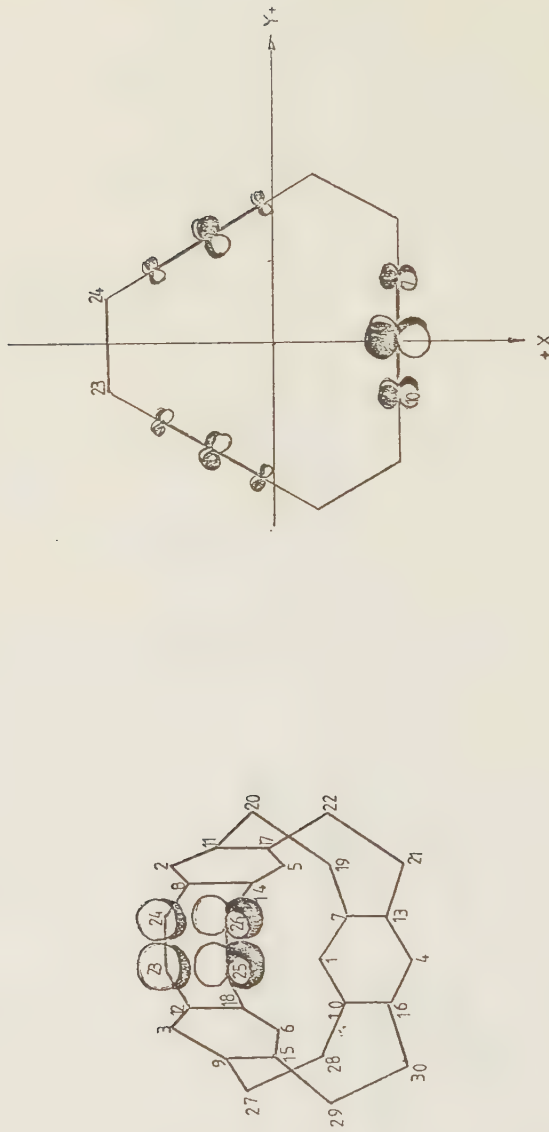
$$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	-0,2022	0,0000	-0,0020	1				4				4	0,2022	-0,0000	-0,0020
2	-0,0848	0,0678	0,0010	3	-0,0848	-0,0678	0,0010	6	0,0848	0,0678	0,0010	5	0,0848	-0,0678	0,0010
7	-0,0988	0,0673	0,0533	10	-0,0988	-0,0673	0,0533	16	0,0988	0,0673	0,0533	13	0,0988	-0,0673	0,0533
8	-0,0119	0,0372	-0,0165	12	-0,0119	-0,0372	-0,0165	18	0,0119	0,0372	-0,0165	14	0,0119	-0,0372	-0,0165
9	-0,0814	-0,0229	-0,0368	11	-0,0814	0,0229	-0,0368	17	0,0814	-0,0229	-0,0368	15	0,0814	0,0229	-0,0368
19	-0,0894	-0,1865	0,0319	28	-0,0894	0,1865	0,0319	30	0,0894	-0,1865	0,0319	21	0,0894	0,1865	0,0319
20	-0,0016	0,1277	0,1959	27	-0,0016	-0,1277	0,1959	29	0,0016	0,1277	0,1959	22	0,0016	-0,1277	0,1959
23	-0,0963	0,0810	-0,2276	24	-0,0963	-0,0810	-0,2276	26	0,0963	0,0810	-0,2276	25	0,0963	-0,0810	-0,2276

MO-Funktion ψ_{54} ; Symmetrieverhalten: E"



Figur: 21

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\Psi_{54} (E'')$

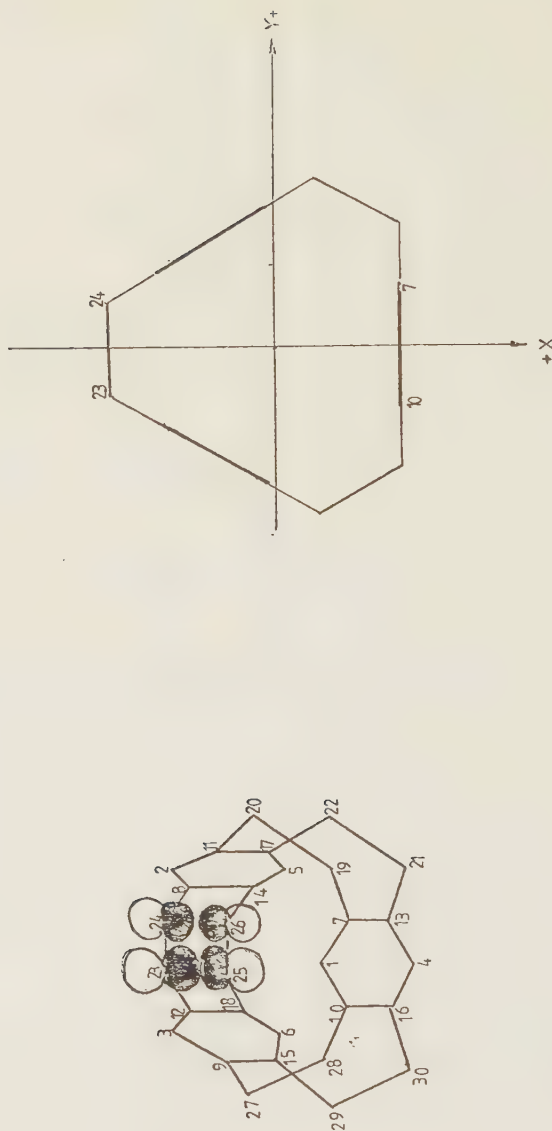
Symmetrieverhalten:
 $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	0,00785	-0,0000	-0,1002	1				4				4	0,0785	-0,0000	0,1002
2	-0,0802	-0,0916	0,0501	3	-0,0802	0,0916	0,0501	6	-0,0802	0,0916	-0,0501	5	-0,0802	-0,0916	-0,0501
7	0,0223	0,0271	0,0773	10	0,0223	-0,0271	0,0774	16	0,0223	-0,0271	-0,0774	13	0,0223	0,0271	-0,0773
8	0,0015	0,0103	0,0896	12	0,0015	-0,0103	0,0896	18	0,0015	-0,0103	-0,0896	14	0,0015	0,0103	-0,0896
9	-0,0026	0,0367	-0,1669	11	-0,0026	-0,0367	-0,1669	17	-0,0026	-0,0367	0,1669	15	-0,0026	0,0367	0,1669
19	-0,0984	-0,1853	0,0738	28	-0,0989	+0,1853	0,0738	30	-0,0984	0,1853	-0,0738	21	-0,0984	-0,1853	-0,0738
20	0,0184	0,0936	0,1623	27	0,0184	-0,0936	0,1623	29	0,0184	-0,0936	-0,1623	22	0,0184	0,0936	-0,1623
23	-0,1194	0,0383	-0,2361	24	-0,1194	-0,0383	-0,2361	26	-0,1194	-0,0383	0,2361	25	-0,1194	0,0383	0,2361

MO-Funktion ψ_{56} ; Symmetrieverhalten: E'

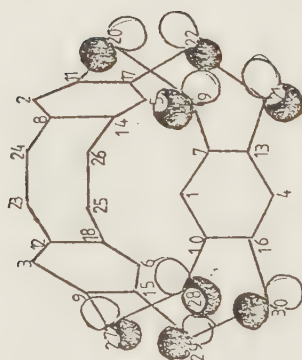
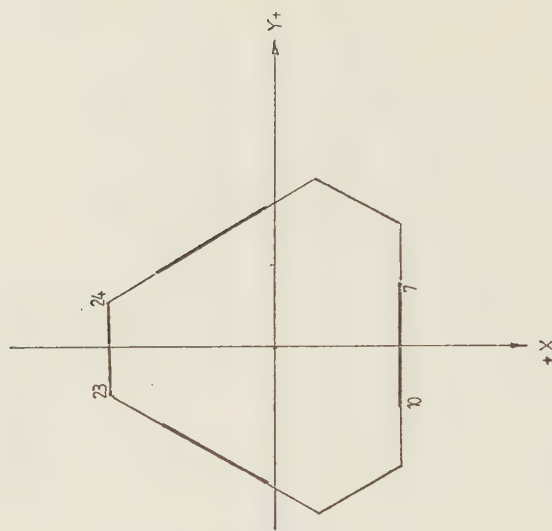


Figur: 22

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\psi_{56} (E')$

Symmetrieverhalten: $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$										Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$										Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$									
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z														
1	-0,0000	-0,1331	0,0000	1				4				4	-0,0000	-0,1331	-0,0000														
2	-0,0916	0,0256	-0,0868	3	0,0916	0,0256	0,0868	6	0,0916	0,0256	-0,0868	5	-0,0916	0,0256	0,0868														
7	-0,0223	-0,0082	-0,1481	10	0,0223	-0,0082	0,1480	16	0,0223	-0,0082	-0,1480	13	-0,0223	-0,0082	0,1481														
8	-0,0391	0,0126	0,1410	12	0,0391	0,0126	-0,1410	18	0,0391	0,0126	0,1410	14	-0,0391	0,0126	-0,1410														
9	-0,0127	0,0157	0,0070	11	0,0127	0,0157	-0,0070	17	0,0127	0,0157	0,0070	15	-0,0127	0,0157	-0,0070														
19	0,0262	-0,0345	0,2300	28	-0,0262	-0,0345	-0,2300	30	-0,0262	-0,0345	0,2300	21	0,0262	-0,0345	-0,2300														
20	-0,1179	-0,1513	0,1789	27	0,1179	-0,1513	-0,1789	29	0,1179	-0,1513	0,1789	22	-0,1179	-0,1513	-0,1789														
23	-0,1732	-0,0135	0,0511	24	0,1732	-0,0135	-0,0511	26	0,1732	-0,0135	0,0511	25	-0,1732	-0,0135	-0,0511														

MO-Funktion⁴₅₇ ; Symmetrieverhalten: E'



Figur: 23

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\psi_{57}(E')$

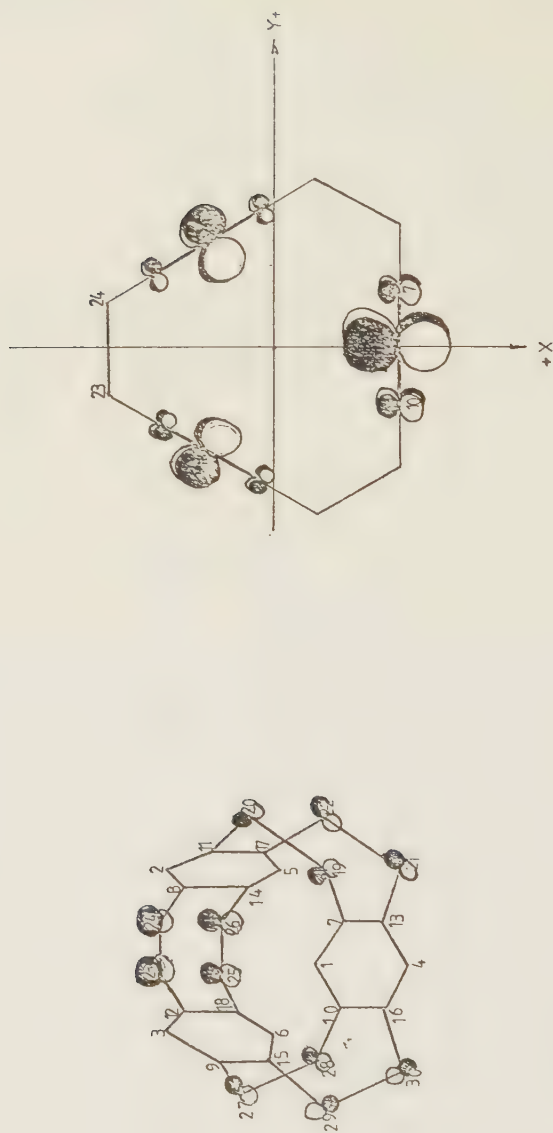
Symmetrieverhalten:
 $\sigma_v, Z_i = Z_j$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h, Z_j = Z_k$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h, Z_i = Z_l$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	-0,3900	0,0000	-0,0481	1				4				4	0,3900	0,0000	0,0481
2	-0,0240	0,2147	0,0246	3	-0,0182	-0,2147	0,0240	6	0,0182	0,2147	0,0240	5	0,0182	-0,2147	0,0240
7	-0,1460	-0,0032	-0,0051	10	-0,1460	0,0032	-0,0051	16	0,1460	-0,0032	-0,0051	13	0,1460	0,0032	-0,0051
8	-0,0590	0,0211	0,0005	12	-0,0590	-0,0211	0,0005	18	0,0590	0,0211	0,0005	14	0,0590	-0,0211	0,0005
9	-0,0815	-0,0664	0,0046	11	-0,0815	0,0664	0,0046	17	0,0815	-0,0664	0,0046	15	0,0815	0,0664	0,0046
19	0,0476	0,0560	-0,0808	28	0,0476	-0,0560	-0,0808	30	-0,0476	0,0560	-0,0808	21	-0,0476	-0,0560	-0,0808
20	0,0344	0,0923	-0,0820	27	0,0344	-0,0923	-0,0820	29	-0,0344	0,0923	-0,0820	22	-0,0344	-0,0923	-0,0820
23	0,1694	0,0296	0,1628	24	0,1694	-0,0296	0,1628	26	-0,1694	0,0296	0,1628	25	-0,1694	-0,0296	0,1628

MO-Funktion χ_{58} ; Symmetrieverhalten: E"

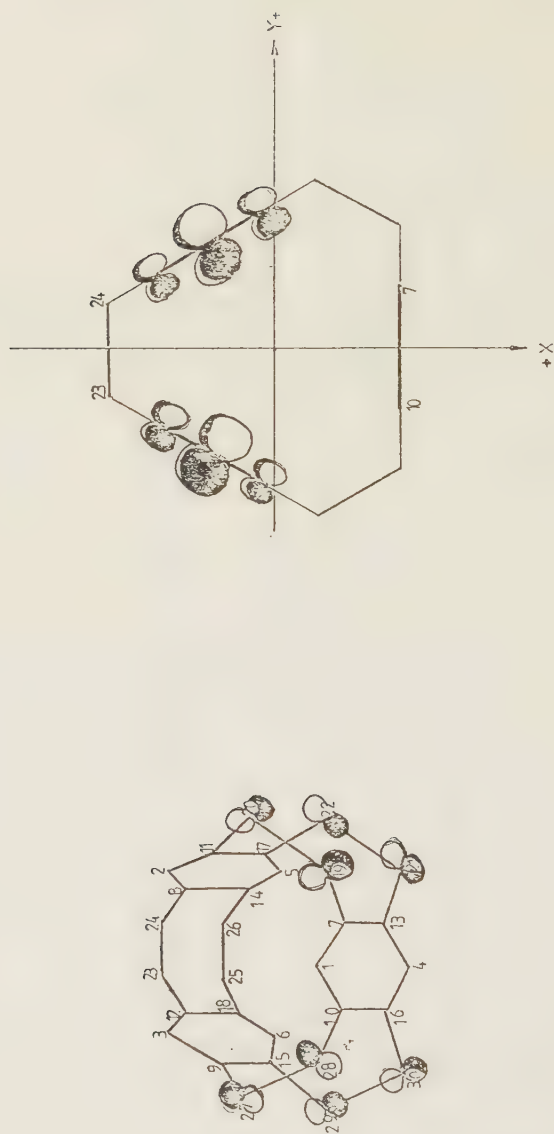


Figur: 24

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\psi_{58} (E'')$

Symmetrieverhalten:				Symmetrieverhalten:				Symmetrieverhalten:			
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$				$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$				$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$			
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	-0,0000	0,1057	-0,0000	1				4	0,0000	-0,1057	-0,0000
2	0,2147	-0,2661	-0,0416	3	-0,2147	-0,2661	0,0416	5	-0,2147	0,2661	-0,0416
7	0,0291	-0,0450	0,0024	10	-0,0291	-0,0450	-0,0024	13	-0,0291	0,0450	0,0024
8	0,0534	-0,1320	-0,0056	12	-0,0534	-0,1320	0,0056	14	-0,0534	0,1320	-0,0056
9	-0,0341	-0,1095	0,0032	11	0,0341	-0,1095	-0,0032	15	0,0341	0,1095	0,0032
19	0,0999	0,1200	-0,1413	28	-0,0999	0,1200	0,1413	21	-0,0999	-0,1200	-0,1413
20	0,0484	0,1332	-0,1406	27	-0,0484	0,1332	0,1406	22	-0,0484	-0,1332	-0,1406
23	-0,0143	-0,0018	-0,0007	24	0,0143	-0,0018	0,0007	25	0,0143	0,0018	-0,0007

MO-Funktion χ_{5g} ; Symmetrieverhalten: E''



Figur: 25

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\Psi_{59}(E'')$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$$

Symmetrieverhalten:

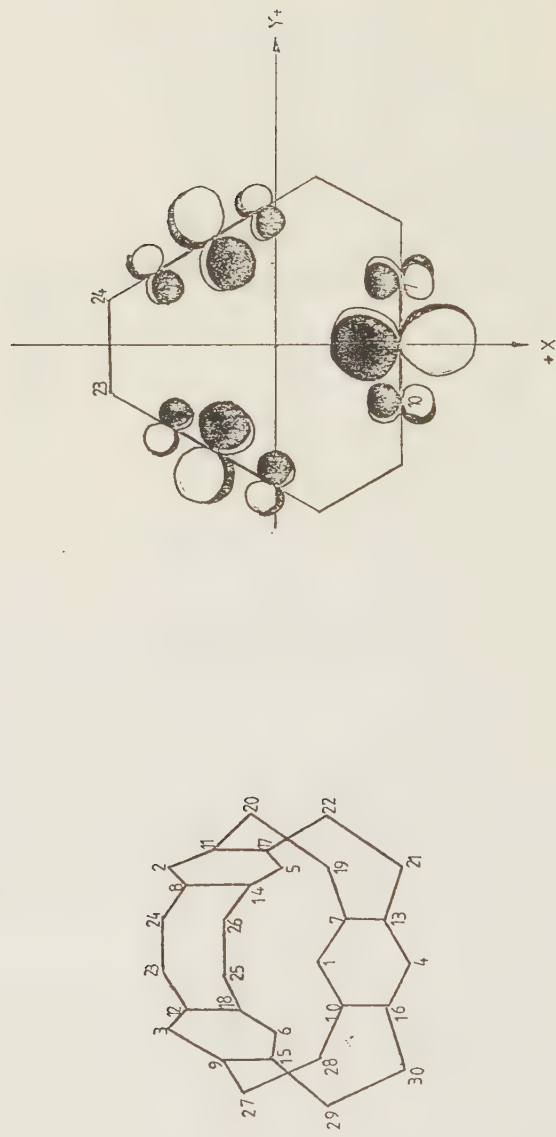
$$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$$

Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j	p_x	p_y	p_z	Z_k	p_x	p_y	p_z	Z_l	p_x	p_y	p_z
1	-0,3119	0,0000	-0,0170	1				4				4	0,3119	0,0000	-0,0170
2	0,1561	-0,2702	-0,170	3	0,1561	0,2702	-0,0170	6	-0,1561	-0,2702	-0,0170	5	-0,1561	0,2702	-0,0170
7	-0,0962	0,0016	-0,0041	10	-0,0962	-0,0016	-0,0041	16	0,0962	0,0016	-0,0041	13	0,0962	-0,0016	-0,0041
8	0,0468	-0,0841	-0,0041	12	0,0468	0,0841	-0,0041	18	-0,0468	-0,0841	-0,0041	14	-0,0468	0,0841	-0,0041
9	0,0493	0,0826	-0,0041	11	0,0493	-0,0826	-0,0041	17	0,0493	0,0826	-0,0041	15	-0,0493	-0,0826	-0,0041
19	0,1453	0,0347	-0,0465	28	0,1453	-0,0347	-0,0465	30	-0,1453	0,0347	-0,0465	21	-0,1453	-0,0347	-0,0465
20	-0,0425	0,1434	-0,0464	27	-0,0464	-0,1434	-0,0468	29	0,0425	0,1434	-0,0464	22	0,0425	-0,1434	-0,0464
23	-0,1027	-0,1086	-0,0463	24	-0,1027	0,1086	-0,0463	26	0,1027	-0,1086	-0,0463	25	0,1027	0,1086	-0,0463

MO-Funktion χ_{62} ; Symmetrieverhalten: A_2''

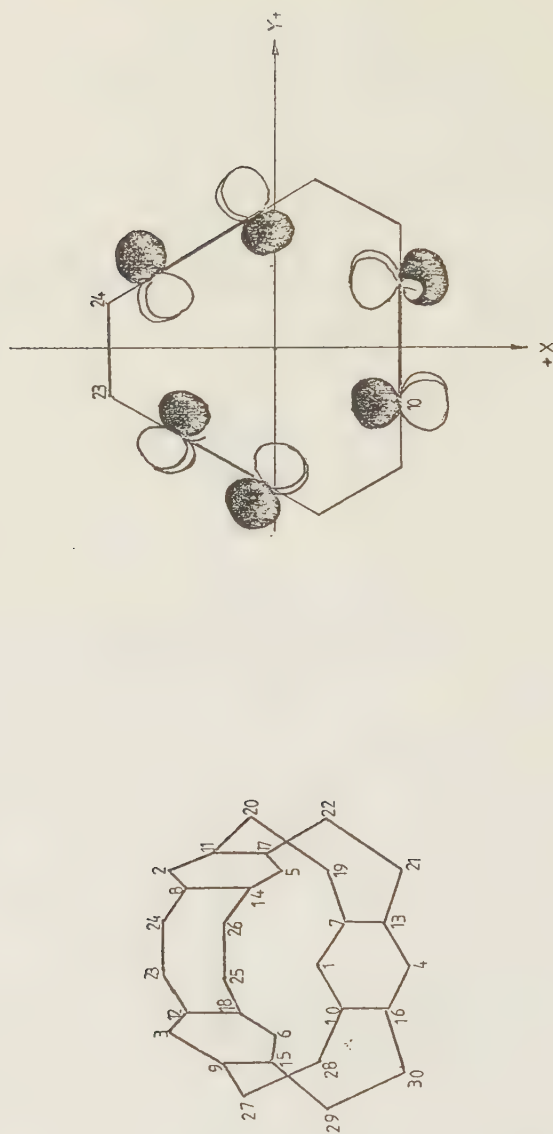


Figur: 26

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\psi_{62} (A_2'')$

Symmetrieverhalten: $\sigma_v: Z_i = Z_j$								Symmetrieverhalten: $\sigma_h: Z_j = Z_k$								Symmetrieverhalten: $\sigma_h: Z_i = Z_l$							
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z								
1	0,0000	0,0104	0,0000	1				4				4	0,0000	0,0104	0,0000								
2	-0,0090	-0,0052	0,0000	3	0,0090	-0,0052	0,0000	6	0,0090	-0,0052	0,0000	5	-0,0090	-0,0052	0,0000								
7	0,2548	0,0312	0,0536	10	-0,2548	0,0312	-0,0536	16	-0,2548	0,0312	0,0536	13	0,2548	0,0312	-0,0536								
8	-0,1544	0,2050	0,0536	12	0,1544	0,2050	-0,0536	18	0,1544	0,2050	0,0536	14	-0,1544	0,2050	-0,0536								
9	-0,1003	-0,2363	0,0536	11	0,1003	-0,2363	-0,0536	17	0,1003	-0,2363	0,0536	15	-0,1003	-0,2363	-0,0536								
19	-0,0126	-0,0455	-0,0594	28	0,0126	-0,0455	0,0594	30	0,0126	-0,0455	-0,0594	21	-0,0126	-0,0455	0,0594								
20	0,0331	0,0337	0,0594	27	-0,0331	0,0337	-0,0594	29	-0,0331	0,0337	0,0594	22	0,0331	0,0337	-0,0594								
23	-0,0457	0,0118	0,0594	24	0,0457	0,0118	-0,0594	26	0,0457	0,0118	0,0594	25	-0,0457	0,0118	-0,0594								

MO-Funktion ψ_{66} : Symmetrieverhalten: A_2'



Figur: 27

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\psi_{66} (A_2')$

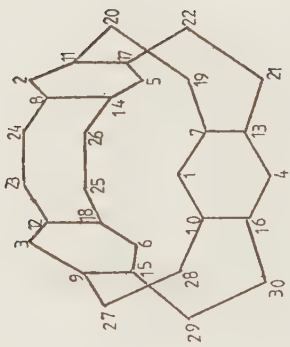
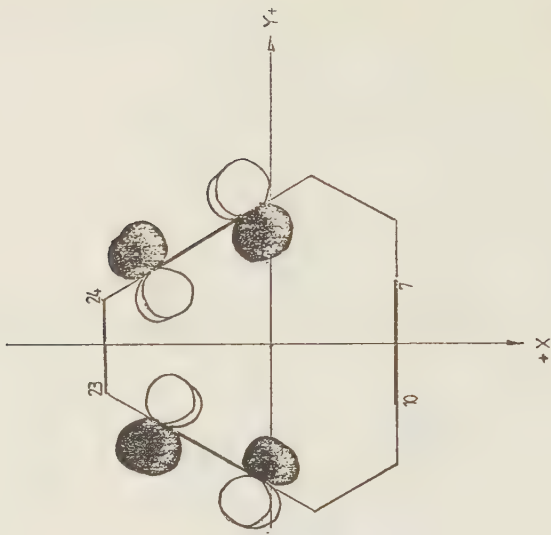
Symmetrieverhalten:
 $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$

Symmetrieverhalten:
 $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
1	0,038	0,0000	-0,1400	1				4				4	0,0038	0,0000	0,1400
2	0,0400	0,0209	0,0700	3	0,0400	-0,0209	0,0700	6	0,0400	-0,0209	-0,0700	5	0,0400	0,0209	-0,0700
7	-0,0005	-0,0089	0,1145	10	-0,0005	0,0089	0,1145	16	-0,0005	0,0089	-0,1145	13	-0,0005	-0,0089	-0,1145
8	-0,1385	0,1908	-0,0819	12	-0,1385	-0,1908	-0,0819	18	-0,1385	-0,1908	0,0819	14	-0,1385	0,1908	0,0819
9	0,1034	0,2105	-0,0327	11	0,1034	-0,2105	-0,0327	17	0,1034	-0,2105	0,0327	15	0,1034	0,2105	0,0327
19	0,0789	-0,0387	-0,0724	28	0,0789	0,0387	-0,0724	30	0,0789	0,0387	0,0724	21	0,0789	-0,0387	0,0724
20	0,0152	0,1582	0,0253	27	0,0152	-0,1582	-0,0253	29	0,0152	-0,1582	0,0253	22	0,0152	0,1582	0,0253
23	0,1506	0,1537	0,0977	24	0,1506	-0,1537	0,0977	26	0,1506	-0,1537	-0,0977	25	0,1506	0,1537	-0,0977

MO-Funktion χ_{68} ; Symmetrieverhalten: E'

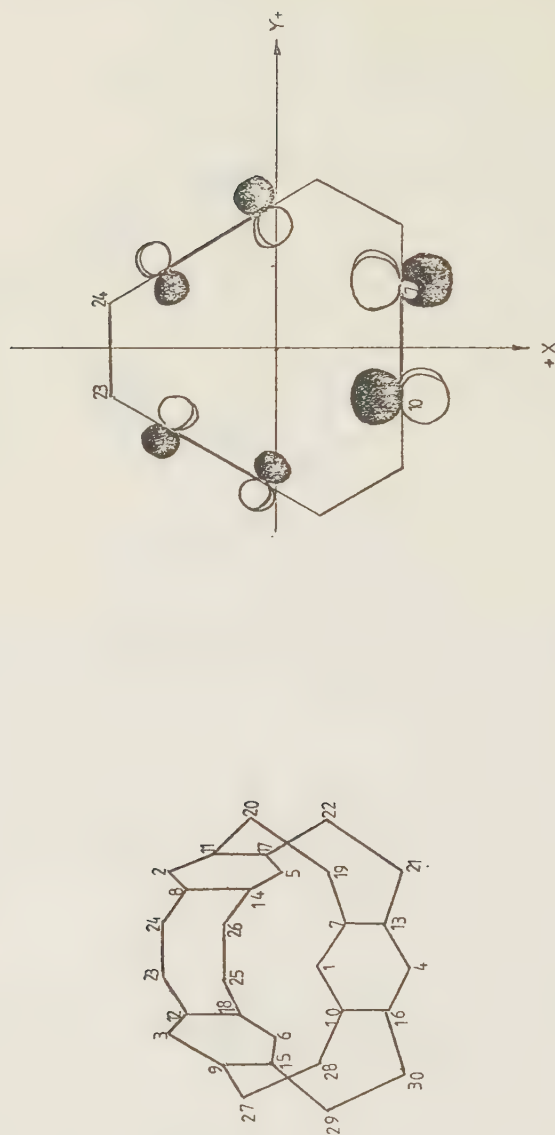


Figur: 28

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\Psi_{68}(E')$

Symmetrieverhalten: $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$							Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$							Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$						
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z					
1	0,0000	-0,0520	0,0000	1				4				4	0,0000	-0,0520	0,0000					
2	-0,0209	-0,0158	0,1213	3	0,0209	-0,0158	-0,1213	6	0,0209	-0,0158	+0,1213	5	-0,0209	-0,0158	-0,1213					
7	0,2705	0,0232	-0,0284	10	-0,2705	0,0232	0,0284	16	-0,27005	0,0232	-0,0284	13	0,2705	0,0232	0,0284					
8	0,0708	-0,1148	-0,0850	12	-0,0708	-0,1148	0,0850	18	-0,0708	-0,1148	-0,0850	14	0,0708	-0,1148	0,0850					
9	0,0511	0,1272	0,1134	11	-0,0511	0,1271	-0,1134	17	-0,0511	0,1271	0,1134	15	0,0511	0,1272	-0,1134					
19	-0,1951	-0,0842	0,0710	28	0,1951	-0,0842	-0,0710	30	0,1951	-0,0842	0,0710	21	-0,1951	-0,0842	-0,0710					
20	0,0755	-0,1480	0,0982	27	-0,0755	-0,1480	-0,0982	29	-0,0755	-0,1480	0,0982	22	0,0755	-0,1480	-0,0982					
23	0,0801	-0,0125	-0,0272	24	-0,0801	-0,0125	+0,0272	26	-0,0801	-0,0125	-0,0272	25	0,0801	-0,0125	0,0272					

MO-Funktion Ψ_{69} ; Symmetrieverhalten: E'

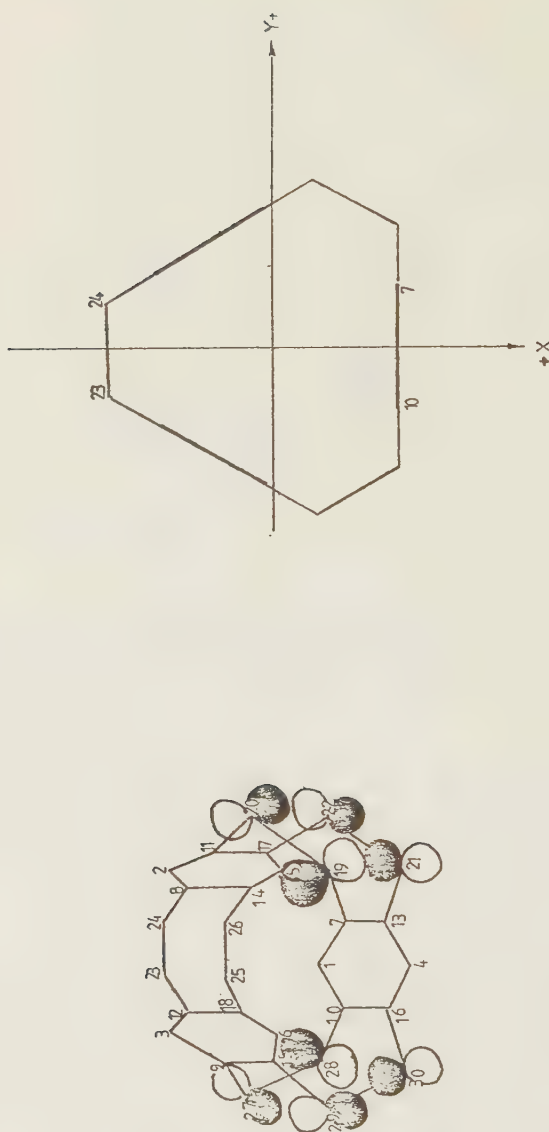


Figur: 29

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\Psi_{69} (E')$

Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:					
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$						$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$						$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$					
Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z	Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z		
1	0,0573	-0,0000	0,0356	1				4				4	-0,0573	0,0000	0,0356		
2	0,0449	-0,0071	-0,0178	3	0,0449	0,0071	-0,0178	6	-0,0449	-0,0071	-0,0178	5	-0,0449	0,0071	-0,0178		
7	-0,0318	-0,0296	0,0596	10	-0,0318	0,0296	0,0596	16	0,0318	-0,0296	0,0596	13	0,0318	0,0296	0,0596		
8	0,0129	-0,0452	-0,0126	12	0,0129	0,0452	-0,0126	18	-0,0129	-0,0452	-0,0126	14	-0,0129	0,0452	-0,0126		
9	-0,0230	-0,0761	-0,0470	11	-0,0230	0,0761	-0,0470	17	0,0230	-0,0761	-0,0470	15	0,0230	0,0761	-0,0470		
19	-0,1033	-0,1354	0,2866	28	-0,1033	0,1354	0,2866	30	0,1033	-0,1354	0,2866	21	0,1033	0,1354	0,2866		
20	0,0849	0,1483	-0,2866	27	0,0849	-0,1483	-0,2866	29	-0,0849	0,1483	-0,2866	22	-0,0849	-0,1483	-0,2866		
23	0,0020	-0,0211	-0,0000	24	0,0020	0,0211	-0,0000	26	-0,0020	-0,0211	-0,0000	25	-0,0020	0,0211	-0,0000		

MO-Funktion ψ_{70} : Symmetrieverhalten E''



Figur: 30

Schematische Darstellung der π -MO -Funktion : $\Psi_{70} (E'')$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$$

Z_i	P_x	P_y	P_z	Z_j	P_x	P_y	P_z
1	0,0000	0,0411	0,0000	1			
2	-0,0074	0,0530	0,0308	3	0,0074	0,0530	-0,0308
7	0,0718	0,0039	-0,0200	10	-0,0718	0,0039	0,0200
8	0,0550	-0,0402	0,0613	12	-0,0550	-0,0402	-0,0613
9	0,0242	-0,0055	-0,0419	11	-0,0242	-0,0055	0,0419
19	0,0403	0,0931	-0,1668	28	-0,0403	0,0931	0,1668
20	-0,0271	-0,0968	0,1668	27	0,0271	-0,0968	-0,1668
23	-0,1953	-0,0128	-0,3295	24	0,1953	-0,0128	0,3295

Z_k	P_x	P_y	P_z	Z_l	P_x	P_y	P_z
4				4	-0,0000	-0,0411	
6	-0,0074	-0,0530	-0,0308	5	0,0074	-0,0530	0,0308
16	0,0718	-0,0039	0,0200	13	-0,0718	-0,0039	-0,0200
18	0,0550	0,0402	-0,0613	14	-0,0550	0,0402	0,0613
17	0,0242	0,0055	0,0419	15	-0,0242	-0,0055	-0,0419
30	0,0403	-0,0931	0,1668	21	-0,0403	-0,0931	-0,1668
29	-0,0271	+0,0968	-0,1668	22	0,0271	0,0968	0,1668
26	-0,1953	0,0128	0,3295	25	0,1953	0,0128	-0,3295

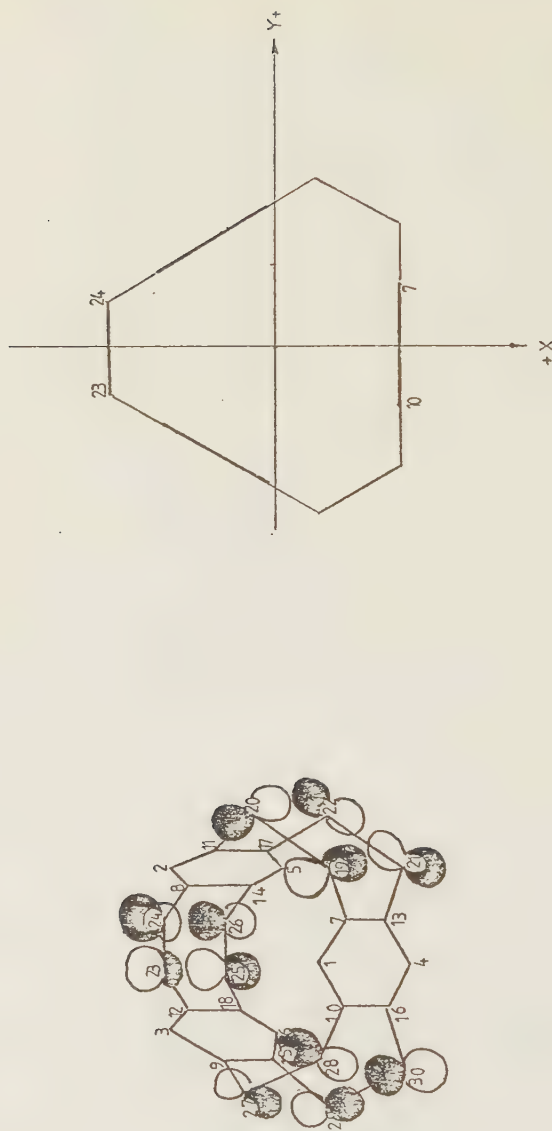
Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_l = Z_l$$

MO-Funktion ψ_{71} : Symmetrieverhalten: E''



Figur: 31

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\Psi_{71} (E'')$

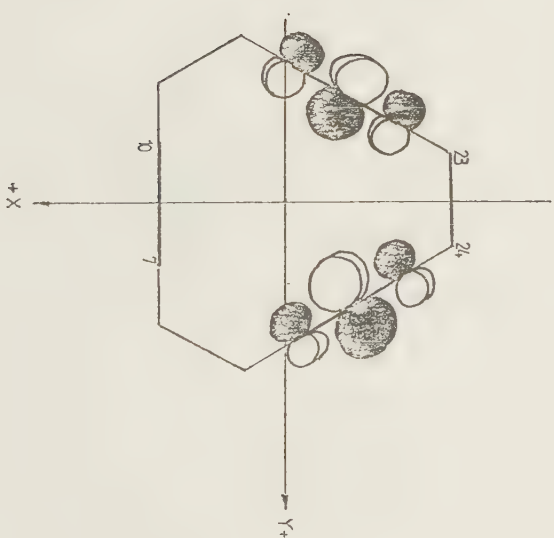
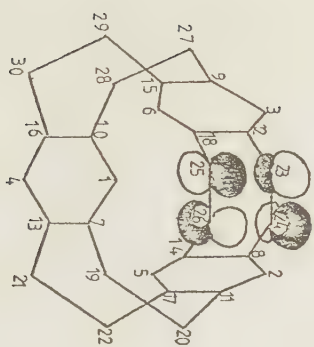
Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:						Symmetrieverhalten:					
$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$						$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$						$\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$					
Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j	p_x	p_y	p_z	Z_k	p_x	p_y	p_z	Z_l	p_x	p_y	p_z		
1	0,0000	0,0493	0,0000	1				4				4	0,0000	-0,0493	0,000		
2	-0,0429	-0,0251	-0,0002	3	0,0429	-0,0251	0,0002	6	-0,0429	0,0251	0,0002	5	0,0429	0,0251	-0,0002		
7	0,1105	0,0044	-0,0266	10	-0,1105	0,0044	0,0266	16	0,1105	-0,0044	0,0266	13	-0,1105	-0,044	-0,0266		
8	-0,0597	0,0943	-0,0272	12	0,0597	0,0943	0,0272	18	-0,0597	-0,0943	0,0272	14	0,0597	-0,0943	-0,0272		
9	-0,0519	-0,0984	-0,0265	11	0,0519	-0,0984	-0,0265	17	-0,0519	0,0984	0,0265	15	0,0519	0,0984	-0,0265		
19	0,0925	0,1123	-0,2104	28	-0,0925	0,0925	0,2104	30	0,0925	-0,1123	0,2104	21	-0,0925	-0,1123	-0,2104		
20	-0,0512	-0,1361	0,2104	27	0,0512	-0,1361	-0,2104	29	-0,0512	0,1361	-0,2104	22	0,0512	0,1361	0,2104		
23	0,1454	0,0240	0,2137	24	-0,1454	0,0240	-0,2137	26	0,1454	-0,0240	-0,2137	25	-0,1454	-0,0240	0,2137		

MO-Funktion ψ_{72} ; Symmetrieverhalten: A_1''

Symmetrieverhalten: $\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$										Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$										Symmetrieverhalten: $\sigma_h \cdot Z_i = Z_l$									
Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j	p_x	p_y	p_z	Z_k	p_x	p_y	p_z	Z_l	p_x	p_y	p_z	Z_i	p_x	p_y	p_z										
1	0,0000	0,0529	0,0000	1				4				4																	
2	-0,1163	0,2543	0,0965	3	0,1163	0,2543	-0,0965	6	0,1163	0,2543	0,0965	5	-0,1163	0,2543	-0,0965														
7	-0,0085	0,0131	0,0307	10	0,0085	0,0131	-0,0307	16	0,0085	-0,0131	0,0307	13	-0,0085	0,0131	-0,0307														
8	0,0830	-0,1073	-0,0642	12	-0,0830	-0,1073	0,0642	18	-0,0830	-0,1073	-0,0642	14	0,0830	-0,1073	0,0642														
9	-0,0670	-0,1263	0,0335	11	0,0670	-0,1263	-0,0335	17	0,0670	-0,1263	0,0335	15	-0,0670	-0,1263	-0,0335														
19	0,0749	0,0606	-0,1096	28	-0,0749	0,0606	0,1096	30	-0,0749	0,0606	-0,1096	21	0,0749	0,0606	0,1096														
20	0,0178	-0,0275	0,1239	27	-0,0178	-0,0275	-0,1239	29	-0,0178	-0,0275	0,1239	22	0,0178	-0,0278	-0,1239														
23	-0,1276	-0,0329	-0,2334	24	0,1226	-0,0329	0,2334	26	0,1226	-0,0329	-0,2334	25	-0,1226	-0,0329	0,2334														

MO-Funktion: Ψ_{73} ; Symmetrieverhalten: E'

Figur: 32



Schematische Darstellung der π -MO-Funktion: $\gamma_{73} (E')$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_v \cdot Z_i = Z_j$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_j = Z_k$$

Symmetrieverhalten:

$$\sigma_h \cdot Z_i = Z_e$$

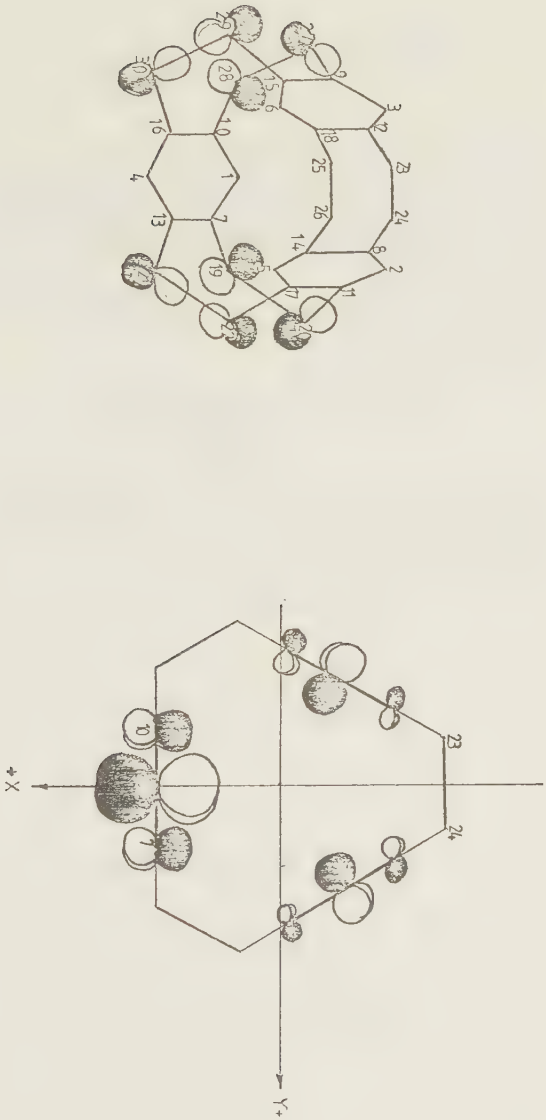
Z_i	p_x	p_y	p_z	Z_j	p_x	p_y	p_z	Z_k	p_x	p_y	p_z	Z_l	p_x	p_y	p_z
1	0,3214	0,0000	0,1115	1			4	4				4	0,3214	0,0000	-0,1115
2	0,1200	-0,1163	0,0557	3	0,1200	0,1163	-0,0557	6	0,1200	0,1663	0,0557	5	0,1200	-0,1163	0,0557
7	-0,1601	-0,0135	0,0564	10	-0,1601	0,0135	-0,0564	16	-0,1601	0,0135	0,0564	13	-0,1601	-0,0135	0,0564
8	0,0397	0,078	0,0016	12	0,0397	-0,078	-0,0016	18	0,0397	-0,078	0,0016	14	0,0397	0,078	0,0016
9	0,0207	-0,072	0,0548	11	0,0207	0,072	-0,0548	17	0,0207	0,072	0,0548	15	0,0107	-0,072	0,0548
19	0,0605	-0,0687	0,2063	28	0,0605	0,0687	0,2063	30	0,0605	0,0687	-0,2063	21	0,0605	-0,0687	-0,2063
20	0,0276	0,1258	-0,1980	27	0,0276	-0,1258	0,1980	29	0,0276	-0,1258	0,1980	22	0,0276	0,1258	0,1980
23	0,0331	0,0209	0,0083	24	0,0331	-0,0209	-0,0083	26	0,0331	-0,0209	0,0083	25	0,0331	0,0209	0,0083

MO-Funktion ψ_{74} :

Symmetrieverhalten: E'

Figur: 33

Schematische Darstellung der π -MO-Funktion : $\psi_{74}(\epsilon')$



E. Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte der Verbindungen sind unkorrigiert. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen wurden an dem 60 MHz-Gerät A 60 der Firma Jeol Ltd., Tokyo, gemessen, mit Ausnahme der Verbindungen (XXXI), (XXXII) und (XXXIII) (100 MHz-Gerät Jeol PFT 100).

Für die übrigen spektroskopischen Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

MS:	Varian MAT CH-4B
IR:	Beckman IR-5 A
	Beckman Accu-Lab A 3

Für die C, H-Analysen: Heraeus, Ch-H-N Mikromar

Die Angabe der Lösungsmittel-Gemische bezieht sich auf Raumteile.

1. Darstellung der Phosphoniumsalze

1.1 3,4-Bis(methylentriphenylphosphoniumbromid)- 2,5 dihydro-thiophen-1,1 dioxid (II)

6,06 g (20 mmol) 3,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dihydro-thiophen-1,1 dioxid⁸⁵⁾, 11 g (42 mmol) Triphenyl-phosphin und 250 ml n-Butanol läßt man 12 h unter Rühren bei 80°C miteinander reagieren. Man saugt bei Raumtemperatur vom ausgeschiedenen Niederschlag ab und suspendiert diesen in 200 ml Äther. Nach 2 h Rühren trennt man den Rückstand ab und trocknet ihn im Hochvakuum bei 40°C.

Ausbeute: 11,55 g (≈ 70 % d. Th.); Fp.: 220° (Zers.)

Analyse : $C_{42}H_{38}Br_2O_2SP_2$ MG: 828,6

Ber. : C: 60,88 % H: 4,62 %

Gef. : C: 60,7 % H: 5,1 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: DMSO (d_6); innerer Standard: TMS)

δ = 4,8 ppm (4H; $-CH_2-$; s)

δ = 5,5 ppm (4H; $-CH_2-\overset{+}{P}$; d; $J_{P-CH} = 15$ Hz)

δ = 9,1 ppm (15H; aromat. Protonen; mc)

1.2 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (IV)

20,3 g (100 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol⁸⁷⁾ und 55 g (210 mmol) Triphenylphosphin bringt man 4 h bei 150°C in abs. DMF zur Reaktion, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und trennt vom gebildeten Niederschlag ab. Durch Auflösung in n-Butanol und Ausfällen kann das Phosphoniumsalz gereinigt werden.

Ausbeute: 58,24 g (≈ 80 % d. Th.); Fp.: 285°C

Analyse: $C_{46}H_{42}Cl_2P_2$

MG: 727,70

Ber. : C: 75,93 % H: 5,82 %

Gef. : C: 75,76 % H: 6,15 %

1H -NMR (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

δ = 1,85 ppm (6H; $-CH_3-$; s)

δ = 4,93 ppm (4H; $-CH_2-\overset{+}{P}$; d; $J_{P-CH} = 14,5$ Hz)

δ = 6,53 ppm (2H; arom. Protonen; s)

δ = 7,4 - 8,0 ppm (30H; $-P(C_6H_5)_3$; m)

1.3 (2-chlormethyl-4,5-dimethyl)benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (VIIIa)

20,3 g (100mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol und 26,2 g (100 mmol) Triphenylphosphin in 300 ml absolutem Benzol erhitzt man 20 h unter Stickstoff zum Rückfluß. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur saugt man den Rückstand ab und wäscht mit absolutem Benzol nach.

Getrocknet wird im Hochvakuum bei 70°C.

Ausbeute: 41,8 g ($\hat{=}$ 90 % d. Th.); FP.: 226-227°C

Analyse : $C_{28}H_{27}Cl_2P$

MG: 465,4

Ber. : C: 72,26 % H: 5,85 %

Gef. : C: 72,03 % H: 5,72 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

δ = 2,03 ppm (3H; $-CH_3-$; s)

δ = 2,25 ppm (3H; $-CH_3-$; d; $J_{CH_3-CH} : 2$ Hz)

δ = 4,1 ppm (2H; $-CH_2Cl$; s)

δ = 5,4 ppm (2H; $-CH_2-P$; $J_{P-CH} : 14$ Hz)

δ = 6,86 ppm (1H; arom. Proton; d; $J_{CH_3-CH} : 2$ Hz)

δ = 7,07 ppm (1H; arom. Proton; s)

δ = 7,5 - 8,0 ppm (15H; $-P(C_6H_5)_3$; m)

1.4 (2-Bromomethyl-4,5-dimethyl)benzyl-triphenylphosphoniumbromid (VIIIb)

Ansatz: 29,2 g (100mmol) Dibromverbindung
 31,4 g (120 mmol) Triphenylphosphin
 300 ml abs. Benzol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.3 beschrieben.

Ausbeute: 51,5 g ($\hat{=}$ 93 % d. Th.); Fp.: 196°C

Analyse : C₂₈H₂₇Br₂P MG: 554,31

Ber. : C: 60,6 % H: 4,9 %

Gef. : C: 60,0 % H: 4,84 %

¹H-NMR (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS)

δ = 1,86 ppm (3H; -CH₃; s)

δ = 2,07 ppm (3H; -CH₃; d; J_{CH_3} : 3 Hz)

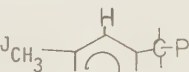
δ = 3,7 ppm (2H; -CH₂Br; s)

δ = 5,05 ppm (2H; -CH₂-P; d; $J_{\text{P-CH}}$ = 14,5 ppm)

δ = 6,7 ppm (1H; arom. Proton; d; J = 2 Hz)

δ = 6,85 ppm (1H; arom. Proton; s)

δ = 7,3 - 7,7 ppm (15H; -P(C₆H₅)₃; m)



1.5 o-Bromomethyl-benzyl-triphenylphosphoniumbromid (VIIIc)

Ansatz: 26,39 g (100 mmol) o-Xylylendibromid
 31,4 g (120 mmol) Triphenylphosphin
 300 ml abs. Benzol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.3 beschrieben.

Ausbeute: 47,34 % ($\cong$ 90 % d. Th.); Fp.: 245°C
Fp.: 253°C 98)
Lit.

Analyse : $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{P}$

MG: 526,26

Ber. : C: 59,34 % H: 4,41 %

Gef. : C: 59,20 % H: 4,66 %

1.6 2-Brommethyl-4,5 bis(carbomethoxy)-benzyl-triphenylphosphoniumbromid (VIIIId)

Ansatz: 38,0 g (100mmol) Dibromverbindung (XII)

27,2 g (100mmol) Triphenylphosphin

300 ml abs. Benzol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.3 beschrieben.

Ausbeute: 60,8 g ($\cong$ 95 % d. Th.); Fp.: 210°C (umgefällt aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$)

Analyse : $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{O}_4\text{P}$

MG: 642,34

Ber. : C: 56,10 % H: 4,24 %

Gef. : C: 56,10 % H: 4,25 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 3,75 ppm (3H; $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{OCH}_3$; s)

δ = 3,91 ppm (3H; $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{OCH}_3$; s)

δ = 4,33 ppm (2H; $-\text{CH}_2\text{Br}$; s)

δ = 5,4 ppm (2H; $-\text{CH}_2-\text{P}$; d)

δ = 7,33 ppm (2H; arom. Protonen)

δ = 7,6 - 8,1 ppm (15H; $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; m)

1.7 2-Brommethyl-4,5-bis(mesityloxymethyl)-benzyl-triphenylphosphoniumbromid (VIIIE)

Ansatz: 11,2 g (20 mmol) Dibromverbindung (XV)
5,24 g (20 mmol) Triphenylphosphin
100 ml abs. Benzol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.3 beschrieben.

Ausbeute: 13,84 g ($\hat{=}$ 84,2 % d. Th.); Fp.: 160°C (umgefällt aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Äther}$)

Analyse : $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}$ MG: 822,68

Ber. : C: 67,16 % H: 5,76 %

Gef. : C: 67,17 % H: 5,84 %

1.8 Bis(o,o'-triphenylphosphoniomethyl)-dibenzylsulfid-dibromid (XXI)

Eine Mischung von 10,52 g (20 mmol) o-Brommethylbenzyl-triphenylphosphoniumbromid⁹⁸⁾ und 2,52 g (10 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 150 ml Äthanol läßt man unter Stickstoff und Rühren 3 Tage bei Raumtemperatur reagieren, gibt dann Äther hinzu und saugt vom Niederschlag ab. Nach Auflösen in Methylenchlorid, zweimaligem Waschen mit Wasser und Einengen der organischen Phase auf etwa 50 ml fällt auf Zusatz von Äther das Bis-phosphoniumsalz aus. Getrocknet wird im Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei 70°C .

Ausbeute: 8,3 g ($\hat{=}$ 89,8 % d. Th.); Fp.: 260°C , ab 130°C Zers.

Analyse : $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{SP}_2$ MG: 924,78

Ber. : C: 67,54 % H: 5,01 %

Gef. : C: 67,62 % H: 4,97 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,47 ppm (4H; $-\text{CH}_2-\text{S}$; s)
 δ = 5,87 ppm (4H; $-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}$; d; $J_{\text{P-CH}} = 14$ Hz)
 δ = 7,4 ppm (38H; aromat. Protonen; mc)

1.9 Di-(2-triphenylphosphoniomethyl-3,4-dimethyl)-benzylsulfid-
dichlorid (XXII)

Ansatz: 46,53 g (100 mmol) Phosphoniumsalz (VIIIa)
12,01 g (50 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
200 ml Äthanol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.8 beschrieben.

Ausbeute: 41,92 g ($\hat{=}$ 94 % d. Th.); Fp.: 252°C

Analyse : $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{SP}_2$ MG: 891,97

Ber. : C: 75,41 % H: 6,10 %

Gef. : C: 75,28 % H: 6,24 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 1,95 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)
 δ = 2,17 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)
 δ = 2,21 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)
 δ = 5,0 ppm (4H; $-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}$; d; $J_{\text{P-CH}} = 14$ Hz)
 δ = 7,1 ppm (4H; aromat. Protonen; s)
 δ = 7,4 - 8,1 ppm (30H; $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; m)

1.10 Gemisch (XXVII) aus 2-Brommethyl-4,5-bis(chlormethyl)-benzyl-triphenylphosphoniumbromid (XXVIIIa) und 2-chlormethyl-4,5-bis(bromomethyl)-benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (XXVIIb)

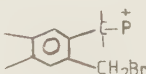
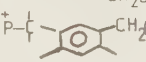
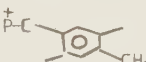
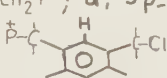
Ansatz: 22 g (61 mmol) von (XXVII)
16 g (61 mmol) Triphenylphosphin
200 ml abs. Benzol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 1.3 beschrieben.

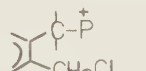
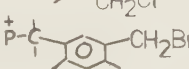
Ausbeute: 35,54 g ($\hat{=}$ 93,5 % d. Th.); F_p : 234-236°C

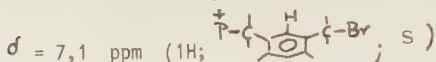
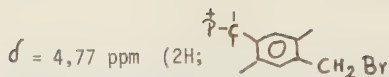
Laut ^1H -NMR-Spektrum besteht das Gemisch aus 66,66 % von (XXVIIIa) und 33,33 % von (XXVIIb).

^1H -NMR-Spektrum (LM: DMSO (d_6); innerer Standard: DMSO)
Verbindung (XXVIIIa)

$\delta = 4,33 \text{ ppm}$ (2H;  ; s)
 $\delta = 4,63 \text{ ppm}$ (2H;  ; s)
 $\delta = 4,83 \text{ ppm}$ (2H;  ; s)
 $\delta = 5,25 \text{ ppm}$ (2H; $-\text{CH}_2-\text{P}^+$; d, $3p\text{-CH} = 14 \text{ Hz}$)
 $\delta = 7,1 \text{ ppm}$ (1H;  s)
 $\delta = 7,8 \text{ ppm}$ (16H; arom. Protonen; mc)

Verbindung (XXVIIb)

$\delta = 4,3 \text{ ppm}$ (2H;  ; s)
 $\delta = 4,5 \text{ ppm}$ (2H;  ; s)



1.11 2,5-Bis (diacetoxy)methyl -p-Xylylen-
triphenylphosphoniumbromid (XXXVII)

Unter Stickstoff und Rühren erhitzt man eine Mischung aus 6,4 g (12 mmol) der Dibromverbindung (XXXVI), 6,4 g (24 mmol) Triphenylphosphin und 150 ml n-Butanol 8 h auf 120°C im Ölbad, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt in 2 l Äther ein. Man saugt vom Niederschlag ab, fällt ihn aus Methylenchlorid/Äther um und trocknet im Hochvakuum bei maximal 40°C.

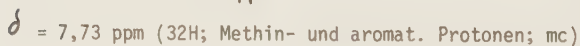
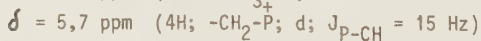
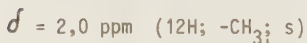
Ausbeute: 8,83 g ($\approx 70,2 \text{ d. Th.}$); Fp.: ab 125° Zers.

Analyse : $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{O}_8\text{P}_2$ MG: 1048,76

Ber. : C: 61,84 % H: 4,81 %

Gef. : C: 60,63 % H: 5,13 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)



2. Umsetzung des 3,4-Bis(triphenylphosphoniummethyl)-2,5-dihydrothiphen-1,1 dioxal-dibromid (II) mit Phthalaldehyd

Unter Stickstoff gibt man zu einer Mischung von 4,1 g (5 mmol) des Phosphonium-Salzes (II) und 50 ml abs. DMSO 1,12 g (10 mmol) Kalium-*t*-butylat und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 670 mg (5 mmol) Phthalaldehyd und weiteren 4 h Rühren, gießt man den Ansatz in 1 l Wasser, saugt vom Niederschlag ab und wäscht diesen mit Wasser nach.

Man nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, trocknet mit MgSO_4 , dampft das Solvens ab und extrahiert 4 mal mit je 30 ml Äther. Der Äther wird abrotiert und der erhaltene Rückstand mit 200 ml Methanol digeriert. Die methanolische Phase befreit man vom Lösungsmittel und digeriert den Rückstand mit 50 ml Benzol. Im Benzol-Rückstand befindet sich die Verbindung (III) in Spuren, wie mit Hilfe der aufgenommenen Spektren nachweisbar ist.

3. Bildung von 2,3-Dimethyl-dibenzo(a,e)cycloocten (Va) aus 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (IV) und Phthalaldehyd unter verschiedenen Base/Solvens Bedingungen

3.1 Kalium-t-butylat und Dimethylsulfoxid (DMSO)

7,27 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes (IV) und 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd löst man in 100 ml absolutem DMSO und läßt innerhalb 1 h unter Stickstoff und Raumtemperatur und Rühren 2,24 g (20 mmol) Kalium-t-butylat in 100 ml abs. DMSO zutropfen.

Nach der Zugabe wird noch 8 h bei Raumtemperatur weitergerührt und dann im Hochvakuum (0,01 Torr) bei einer Ölbadtemperatur von 90°C 200 ml DMSO abdestilliert.

Den Destillationsrückstand gibt man in 3 l Eiswasser und trennt vom Rückstand ab. Den Niederschlag extrahiert man viermal mit je 100 ml und das wäßrige Filtrat zweimal mit 300 ml Cyclohexan. Die vereinigten Cyclohexanauszüge werden zweimal mit 100 ml 1 %-Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer digeriert man den Rückstand mit 150 ml Äther und saugt vom Triphenylphosphinoxid ab. Die ätherische Phase befreit man vom Solvens, nimmt das zähe, gelbe Öl in Benzol auf und erhält durch Säulenchromatographie (Säule: 3 cm $\varnothing$, 60 cm Länge) an Kieselgel (Firma Merck, Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) mit Benzol als Laufmittel (insgesamt 300 ml Benzol) ein Kohlenwasserstoffgemisch, das nach Auftragen auf die präparativen Platten (Kieselgel 60 F_{254} ; Firma Merck; 20 x 20 cm; Laufmittel Cyclohexan, pro Platte ungefähr 300 mg Rohprodukt) 212 mg von dem noch verunreinigten Kohlenwasserstoff liefert. Nach Sublimation im Hochvakuum (0,01 Torr) bei 120°C und Umkristallisation aus Äther wird die Verbindung (Va) rein.

Ausbeute: 144,9 mg ($\approx$ 6,3% d.Th.) Fp: 138°C

R_f-Werte:

R_f = 0,594 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Benzol)

R_f = 0,117 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Cyclohexan)

Analyse: $C_{18}H_{16}$ MG: 232,32

Ber: : C: 93,06 % H : 6,94 %

Gef. : C: 92,9 % H : 6,94 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

δ = 2,12 ppm (6H; $-CH_3$; s)

δ = 6,56 ppm (4H; $-CH=CH-$; s)

δ = 6,7 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

δ = 6,89 - 7,0 ppm (4H; aromat. Protonen; m)

IR-Spektrum (KBr)

3010 cm^{-1} (aromat. CH); 2950 cm^{-1} ($-CH_3$)

1650 cm^{-1} (Olefin $C=C$)

1600 cm^{-1} (aromat. $C=C$)

888 cm^{-1} (1, 2, 4, 5-tetrasubst. Aromat)

750 cm^{-1} (o-disubst. Aromat)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 232\text{ M}^+$

3.2 Kalium-t-butylat, DMSO und Lithiumbromid

Zu einer Mischung von 7,27 g (10 mmol) Phosphoniumsalz (IV), 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd und 1,6 g Lithiumbromid in 100 ml abs. DMSO gibt man unter Stickstoff bei Raumtemperatur und Rühren innerhalb von 10 h 2,24 g (20 mmol) Kalium-t-butylat in 160 ml abs. DMSO gelöst zu.

Die Aufarbeitung erfolgt analog zu der in 3.1 beschriebenen Vorschrift.

Ausbeute: 138 mg. ($\cong 6\%$ d.Th.)

Fp.: 137°C

3.3 Lithiummethylat, Methanol und DMSO

Zu 7,27 g (10 mmol) Phosphoniumsalz (IV), 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd und 50 ml abs. DMSO tropft man innerhalb von 3 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur und Rühren eine Lösung von 155 mg (22 mmol) Lithium in 100 ml abs. Methanol. Man läßt noch 8 h bei Raumtemperatur weiterrühren und destilliert dann am Rotationsverdampfer ungefähr 80 ml Methanol aus der Reaktionsmischung ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu 3.1.

Ausbeute: 241,5 mg ($\hat{=}$ 10,5 % d. Th.); Fp.: 138°C

3.4 Lithiummethylat, Methanol und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

Zu einer Suspension von 7,27 g (10 mmol) Phosphoniumsalz (IV), 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd und 50 ml abs. HMPT gibt man unter Stickstoff innerhalb von 10 h bei Raumtemperatur und Rühren 155 mg (22 mmol) Lithium, gelöst in 70 ml abs. Methanol. Man gibt die Reaktionsmischung dann in 2 l Eiswasser und arbeitet wie unter 3.1 beschrieben auf.

Ausbeute: 218,5 mg ($\hat{=}$ 9,5 % d. Th.); Fp.: 138°C

3.5 Natronlauge und Methylenchlorid

Zu 7,27 g (10 mmol) Phosphoniumsalz (IV), 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd in 50 ml Methylenchlorid läßt man bei Raumtemperatur und Rühren eine Lösung von 0,8 g (20 mmol) Natriumhydroxid in 15 ml Wasser während 15 Min. zufließen. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei Raumtemperatur wäscht man die organische Phase mit 5 % Salzsäure, einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung und schließlich mit Wasser.

Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Verdampfen des Methylenchlorids extrahiert man den Rückstand zweimal mit 100 ml Cyclohexan und entfernt aus den vereinigten Cyclohexanauszügen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

Die weitere Aufarbeitung ist analog zu 3.1.

Ausbeute: 94 mg ($\hat{=}$ 4,1 % d. Th.); Fp.: 137°C

3.6 Kaliumhydroxid, DMSO und Cyclohexan

Unter Stickstoff überschichtet man eine Lösung von 7,27 g (10 mmol) Phosphoniumsalz (IV) und 1,34 g (10 mmol) Phthalaldehyd in 100 ml destilliertem DMSO mit 200 ml Cyclohexan und gibt dazu auf einmal 1,122 g (20 mmol) fein gepulvertes Kaliumhydroxid. Nach 5 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, die Cyclohexanphase abgetrennt, die DMSO-Phase in 2 l Wasser gegeben und zweimal mit 200 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Nach der Vereinigung der Cyclohexanauszüge wird wie in 3.1 beschrieben weiter aufgearbeitet.

Ausbeute: 25 mg ($\hat{=}$ 1,1 % d. Th.); Fp.: 138°C

4. 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a,e)cycloocten (Vb)

4.1 Aus 4,5-Dimethyl-o-Xylylen-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (IV) und 4,5-Dimethylphthalaldehyd (VIb)

Zu 4,5 g (6,18 mmol) Phosphoniumsalz (IV), 1 g (6,17 mmol) Aldehyd (VIb) und 25 ml abs. DMSO unter Stickstoff fügt man bei 65 - 70°C unter Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 86 mg (12,39 mmol) Lithium in 30 ml abs. Methanol hinzu, hält noch 2 h bei 60°C und dann 1 h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionsmischung überführt man in 3 l Eiswasser, saugt vom Rückstand ab, nimmt ihn in 200 ml Methylenchlorid auf und wäscht die organische Phase zweimal mit 100 ml 1 % Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser und trocknet sie über MgSO_4 .

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kann durch Digerieren mit 50 ml Äther ein Teil des Triphenylphosphinoxids abgetrennt werden.

Die ätherische Phase befreit man vom Solvens, nimmt den Rückstand in Benzol auf und chromatographiert an Kieselgel (Firma Merck; Korngröße 70 - 230 mesh ASTM; Säule: 2,5 cm ϕ , 60 cm Länge) mit Benzol als Laufmittel.

Man fängt die ersten 250 ml auf, engt sie auf 30 ml ein und erhält durch erneute Säulenchromatographie (Säule: 2,5 cm ϕ , 1,6 m Länge) an Kieselgel (Firma Merck, Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) mit Petroläther 120 mg eines Rohproduktes, das nach Umkristallisation aus Äther 98,5 mg des Kohlenwasserstoffs (Vb) hinterläßt.

Ausbeute: 98,5 mg ($\hat{=}$ 6,1 % d. Th.); Fp.: **198°C**

Analyse : $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ MG: 260,38

Ber. : C: 92,26 % H: 7,74 %

Gef. : C: 92,24 % H: 7,71 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,13 ppm (12H; $-\text{CH}_3$; s)

δ = 6,62 ppm (4H; olefin. Protonen; s)

δ = 6,76 ppm (4H; aromat. Protonen; s)

R_f -Werte

R_f = 0,586 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Benzol)

R_f = 0,108 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Cyclohexan)

IR-Spektrum (KBr)

3030 cm^{-1} (aromat. CH); 2960 cm^{-1} (CH_3)
 1610 cm^{-1} (C=C olefinisch); 885 cm^{-1} (1,2,4,5-tetra-subst.Aromat)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 260 \text{ M}^+$

4.1.1 4,5-Dimethyl-phthalaldehyd (VIb)

Zu 16 g konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,4$), 8 ml Wasser und 100 ml Tetramethylsulfon gibt man innerhalb von 2 h bei 30°C portionsweise 6,648 g (40 mmol) 4,5-Dimethyl-phthalylalkohol (IX), hält noch weitere 2 h bei 30°C und schüttet dann auf 500 g Eis. Man saugt vom Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und kristallisiert aus Cyclohexan um.

Ausbeute: 3,56 g ($\hat{=}$ 55 % d. Th.); Fp.: 68°C $F_{P, Lit.} \quad 68-69^\circ \text{C}^{(88)}$

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ MG: 162,19

Ber. : C: 74,06 % H: 6,21 %

Gef. : C: 73,43 % H: 6,10 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 2,4 \text{ ppm}$ (6H; $-\text{CH}_3$; s)

$\delta = 7,75 \text{ ppm}$ (2H; aromat. Protonen; s)

$\delta = 10,5 \text{ ppm}$ (2H; Aldehyd-Protonen; s)

4.2 Aus 2-Chlormethyl-4,5-dimethyl-benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (VIIa) und Isonitropropan

Zu einer aus 690 mg Natrium und 300 ml abs. Äthanol hergestellten Natrium-äthylatlösung gibt man unter Stickstoff 2,67 g (30 mmol) Isonitropropan und rührt 2 h bei Raumtemperatur, fügt dann auf einmal 13,95 g (30 mmol) Phosphoniumsalz (VIIa) hinzu und erhitzt im Ölbad 2 h unter Rückfluß. Dann läßt man weiter unter Rückfluß innerhalb von 4 h eine Lösung von 1,6 g Natrium in 300 ml abs. Äthanol zutropfen und hält weitere 8 h unter diesen Bedingungen.

Man filtriert die auf 50°C abgekühlte Reaktionsmischung, befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und gibt auf den Rückstand 100 ml einer kalten, 5 %-igen Salzsäure und 300 ml Methylenchlorid.

Die organische Phase wäscht man mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids wird der Rückstand wie unter 4.1 beschrieben weiter aufgearbeitet.

Der isolierte Kohlenwasserstoff ist identisch mit der Verbindung (Vb).

Ausbeute: 624 mg ($\hat{=}$ 16 % d. Th.)

Fp.: 198°C

4.3 Aus 2-Brommethyl-4,5-dimethyl-benzyl-triphenylphosphoniumbromid (VIIb) und Isonitropropan

Ansatz: 1.) 16,63 g (30 mmol) Phosphoniumsalz
2,67 g (30 mmol) Isonitropropan
690 mg Natrium
300 ml abs. Äthanol

2.) 1,6 g Natrium
300 ml abs. Äthanol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 4.1 beschrieben. Der isolierte Kohlenwasserstoff ist identisch mit der Verbindung (Vb).

Ausbeute: 639,6 mg ($\hat{=}$ 16,4 % d. Th.)

Fp.: 198°C

4.3.1 4,5-Dimethyl-phthalylalkohol (IX)

20,31 g (100 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol, 51,0 g (620 mmol) Natriumacetat und 250 ml Eisessig erhitzt man 8 h im Ölbad bei 80°C, gibt den Ansatz auf 400 g Eis und 400 ml Methylenchlorid. Die organische Phase entsäuert man mit Natriumhydrogencarbonat, wäscht mit Wasser nach und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die Di-Acetatverbindung in praktisch quantitativer Ausbeute, die ohne weitere Reinigung 9 h mit 40 % Kaliumhydroxidlösung gekocht wird.

Man nimmt den Dialkohol in Äther auf, wäscht die organische Phase mit 1 % Salzsäure, dann mit gesättigter Natriumchloridlösung und trocknet über Na_2SO_4 . Nach dem Verdampfen des Äthers und Umkristallisation aus Benzol erhält man die reine Verbindung (IX).

Ausbeute: 14,5 g ($\hat{=}$ 87,3 % d. Th.); Fp.: 98°C
Fp.: 99°C⁹²⁾
Lit.
MG: 166,22

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$

Ber. : C: 72,26 % H: 8,49 %

Gef. : C: 72,01 % H: 8,39 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 7,05 ppm (2H; arom.; Protonen; s)

δ = 4,6 ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; breites s)

δ = 3,3 ppm (2H; $-\text{OH}$; breites s)

δ = 2,23 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)

IR-Spektrum (KBr)

3240 cm^{-1} (OH); 1004 cm^{-1} (OH)

1450 cm^{-1} (C-O)

4.3.2 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethylbenzol (X)

Bei 10°C gibt man portionsweise unter Schütteln 40 ml konz. H_2SO_4 zu einer Lösung von 17,5 g (105 mmol) (IX) in 80 ml 48 %-iger wäßriger HBr. Nach 20 h Erhitzen im Ölbad bei 110°C versetzt man mit 1 l Wasser und extrahiert erschöpfend mit Äther, wäscht die ätherische Phase mit einer NaHCO_3 -Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abdampfen des Äthers kristallisiert man den Rückstand aus Benzol um.

Ausbeute: 26,5 g ($\hat{=}$ 86,4 % d. Th.); Fp.: 119°C
Fp.: 120°C⁹²⁾
Lit.

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,12 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)

δ = 4,47 ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)

δ = 6,94 ppm (2H; arom. Protonen; s)

5. 2, 3, 8, 9-Tetrakis(carbomethoxy)-dibenzo(a,e)-Cycloocten (VIIa)

460 mg (20 mmol) Natrium, 300 ml abs. Methanol und 1,782 g (20 mmol) Isonitropropan rührt man unter Stickstoff 1 h bei 30°C, gibt dann 12,84 g (20 mmol) vom Phosphoniumsalz (VIIId) hinzu und erhitzt 1,5 h bei einer Ölbadtemperatur von 80°C. Bei dieser Temperatur fügt man dann innerhalb von 4 h eine Lösung aus 920 mg (40 mmol) Natrium und 200 ml abs. Methanol zu und hält die Reaktionsmischung weitere 8 h unter Rückfluß.

Man trennt heiß vom Niederschlag ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel und nimmt den erhaltenen Rückstand in 300 ml Methylenchlorid auf.

Nach dem Waschen der organischen Phase mit 1 %-iger Salzsäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung, Wasser und Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Methylenchlorid bis auf 30 ml abdestilliert und diese auf eine Chromatographiesäule (Säule: 2 cm ϕ ; 60 cm Länge; Säulenfüllung: Kieselgel, Korngröße 70 - 230 mesh ASTM)

gegeben. Durch Eluieren mit Methylenchlorid erhält man 550 mg eines Rohproduktes, das nach dem Auftragen auf die präparative Platte (Kieselgel 60 F₂₅₄; Firma Merck) und einem Laufmittelgemisch von Methylenchlorid/Essigester (4 : 1) 140 mg von (VIIa) liefert. Umkristallisiert wird aus Äther.

Ausbeute: 104 mg ($\hat{=}$ 2,4 % d. Th.); Fp.: 154 °C

R_f = 0,519 (Kieselgel 60 F₂₅₄; 20°; LM: CH₂Cl₂/Essigester 4:1)

Analyse: C₂₄H₂₀O₈

MG: 436,42

Ber. : C: 66,05 % H: 4,62 %

Gef. : C: 66,15 % H: 4,59 %

¹H-NMR-Spektrum: (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS)

δ = 3,9 ppm (12H; $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}=\text{C}-$; s)

δ = 6,86 ppm (4H; olef. Protonen; s)

δ = 7,5 ppm (4H; aromat. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 436 \text{ M}^+$

IR-Spektrum (KBr)

1725 cm⁻¹ (C = O)

1300 cm⁻¹ und 1145 cm⁻¹ (C-O)

99)

5.1 4,5-Dimethyl-Phthalsäuredimethylester (XI)

332 g (2,34 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 198 g (2,41 mol) des käuflichen 2,3-Dimethylbutadiens erhitzt man in 1,5 l Benzol 5 Tage unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Digerieren mit 100 ml Petroläther erhält man 514,26 g (= 98 % d. Th.) des 4,5-Dimethyl-

3,6-dihydro-phthalsäuredimethylesters, der für die folgende Umsetzung rein genug ist.

490 g (2,18 mol) des Diels-Alder-Produktes, 2 l Xylol und 584 g (2,38 mol) p-Chloranil werden 12 h bei 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man vom Hydrochinon ab, macht mit 10 %-iger Natromlauge alkalisch und äthert aus.

Die vereinigten Ätherauszüge werden mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhält man durch Absäbeln im Hochvakuum den Diester (XI).

Ausbeute: 400 g ($\hat{=}$ 82,5 % d. Th.); Fp.: 48°C
Fp.: 48-50°C⁹³⁾
Lit.

Kp. 0,01 Torr = 125°C

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,22 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)

δ = 3,77 ppm (6H; $-\text{COOCH}_3$; s)

δ = 7,37 ppm (2H; arom. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

1710 cm^{-1} (C=O); 1300 cm^{-1} und 1137 cm^{-1} (C-O)

1600 cm^{-1} (C=C)

5.2 4,5-Bis(bromomethyl)-phthalsäuredimethylester (XII)

Zu einer Lösung von 222,2 g (1 mol) des Diesters (XI) in 1 l abs. CCl_4 gibt man 356 g (2 mol) N-Bromsuccinimid sowie 2 g Benzoylperoxid und erhitzt 3 h unter Rückfluß.

Man saugt bei Raumtemperatur vom gebildeten Succinimid ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel und kristallisiert das hellgelbe Öl aus Äthanol um.

Ausbeute: 202 g ($\hat{=}$ 53,15 % d. Th.); Fp.: 102°C
Fp.: 92-93°C⁹³⁾
Lit.

Analyse: $C_{12}H_{12}Br_2O_4$

MG: 380,06

Ber. : C: 37,92 % H: 3,18 %

Gef. : C: 38,36 % H: 3,04 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

$\delta = 3,75$ ppm (6H; $-CH_3$; s)

$\delta = 4,47$ ppm (4H; $-CH_2-$; s)

$\delta = 7,57$ ppm (2H; aromat. Protonen; s)

5.3 4,5-Bis(dibrommethyl)-phthalsäuredimethylester (XIIa)

Ansatz: 19 g (50 mmol) der Dibromverbindung (XII)

17,8 g (100 mmol) N-Bromsuccinimid

1 g Benzoylperoxid

150 ml abs. CCl_4

Reaktionsweise wie unter 5.2 beschrieben.

Das hell-gelb anfallende Reaktionsprodukt wird zweimal aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 13,3 g ($\hat{=}$ 49,5 % d. th.); Fp.: $123^\circ C$

Analyse : $C_{12}H_{10}Br_4O_4$

MG: 537,84

Ber. : C: 26,8 % H: 1,87 %

Gef. : C: 27,54 % H: 1,81 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

$\delta = 3,9$ ppm (6H; $-C(=O)OCH_3$; s)

$\delta = 7,08$ ppm (2H; aromat. Protonen; s)

$\delta = 8$ ppm (2H; $-CHBr_2$; s)

IR-Spektrum (KBr)

1725 cm^{-1} (C=O)

1305 cm^{-1} und 1137 cm^{-1} (C-O)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 534 \text{ M}^+$

6. 2, 3, 8, 9-Tetrakis(mesityloxymethyl)-dibenzo(a,e)cycloocten (VIIb)

Ansatz: 1.) 12,34 g (15 mmol) Phosphoniumsalz (VIIIE)

1,336 mg (15 mmol) Isonitropropan

345 mg (15 mmol) Natrium

300 ml abs. Äthanol

2.) 350 mg (15,2 mmol) Natrium

200 ml abs. Äthanol

Reaktionsbedingungen und Verlauf wie unter 4.2 beschrieben.

Die auf 60°C abgekühlte Reaktionsmischung wird filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 300 ml Methylenchlorid aufgenommen.

Man wäscht die Methylenchloridphase nacheinander mit 100 ml einer 1 %-igen Salzsäure, einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an einer mit Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) gefüllten Säule (2 cm $\varnothing$; 60 cm Länge) und Benzol als Laufmittel. Die ersten 400 ml fängt man auf, destilliert das Benzol am Rotationsverdampfer ab und trägt den Rückstand (1,7 g) auf die präparative Platte (Kieselgel 60 F_{254} ; pro Platte ungefähr 400 mg).

Nach dem Entwickeln mit Benzol/Cyclohexan (2 : 1) erhält man ein Rohprodukt, das aus Äther umkristallisiert wird.

Ausbeute: 477 mg ($\hat{=}$ 8 % d. Th.); Fp.: 225°C

$R_f = 0,374$ (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Benzol/Cyclohexan 2:1)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 2,2$ ppm und $2,23$ ppm (36H; $-\text{CH}_3$; s)

$\delta = 4,83$ ppm (8H; $-\text{CH}_2-$; verbreitertes Singulett)

$\delta = 6,83$ ppm (8H; aromat. Protonen; m)
(4H; olefin. Protonen; verbr. s)

$\delta = 7,4$ ppm (4H; aromat. Protonen, s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 796$ M $^+$

6.1 4,5-Bis(mesityloxymethyl)-phthalsäure-dimethylester (XIII)

Zu einer aus 460 mg (20 mmol) Natrium und 150 ml abs. Methanol unter Stickstoff hergestellten Natriummethylat-Lösung gibt man 2,72 g (20 mmol)

2, 4, 6-Trimethylphenol, rührt 10 Min. bei Raumtemperatur und fügt dann

3,8 g (10 mmol) der Dibromverbindung (XII) hinzu.

Unter Rückfluß und Rühren läßt man 10 h reagieren, kühlt ab, gießt auf 500 g Eis und extrahiert mit insgesamt 500 ml Chloroform.

Die organische Phase wird mit verd. Salzsäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und dann vom Solvens am Rotationsverdampfer befreit. Der ölige Rückstand wird beim Überschichten mit Methanol und Anreiben fest. Man saugt ab und kristallisiert zu Analysenzwecken aus Äther um.

Ausbeute: 4,0 g ($\hat{=}$ 81,6 % d. Th.); Fp.: 97–98°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,17 und 2,2 ppm (18H; $-\text{CH}_3$; s)
 δ = 3,9 ppm (6H; $-\text{COOCH}_3$; s)
 δ = 4,9 ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)
 δ = 6,77 ppm (4H; arom. Protonen; s)
 δ = 8,05 ppm (2H; arom. Protonen; s)

Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6$ MG: 490,60

Ber. : C: 73,45 % H: 6,99 %

Gef. : C: 74,09 % H: 6,85 %

IR-Spektrum (KBr)

2950 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$); 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$);
1310 cm^{-1} (Phenoläther); 855 cm^{-1} (1, 2, 4, 5-tetrasubs. Aromat)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 490 \text{ M}^+$

6.2 4,5-Bis(mesityloxymethyl)-phthalylalkohol (XIV)

Zu 2,28 g (60 mmol LiAlH_4 in 600 ml abs. Äther tropft man 29,4 g (60 mmol) des Esters (XIII) in 1,2 l abs. Äther unter Rückfluß zu, erhitzt weitere 18 h zum Sieden und zerstört dann unter Eiskühlung mit Wasser den LiAlH_4 -Überschuß.

Man trennt von der ätherischen Phase und saugt den Niederschlag aus der wäßrigen Phase ab. Diesen Rückstand nimmt man in 1 l Methylenchlorid auf, wäscht mit kalter 1 %-iger Schwefelsäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann mit gesättigter NaCl -Lösung und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach dem Abdampfen des Methylenchlorids erhält man die Verbindung (XIV), die aus Hexan umkristallisierbar ist. Die ätherische Phase liefert nach der üblichen Aufarbeitung 6 g des eingesetzten Esters (XIII) zurück.

Ausbeute: 14,6 g ($\hat{=}$ 70 % d. Th.); Fp.: 175–176°C

Analyse: $C_{28}H_{34}O_4$

MG: 434,58

Ber. : C: 77,39 % H: 7,89 %

Gef. : C: 77,11 % H: 8,01 %

1H -NMR-Spektrum (LM: DMSO (d_6); innerer Standard: DMSO)

δ = 2,17 ppm und 2,2 ppm (18H; $-CH_3$; s)

δ = 4,57 ppm (4H; $-CH_2OH$; d)

δ = 4,87 ppm (4H; $-CH_2-$; s)

δ = 5,13 ppm (2H; $-OH$; t)

δ = 6,77 ppm (4H; arom. Protonen; s)

δ = 7,6 ppm (2H; arom. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

3400 cm^{-1} ($-OH$)

2920 cm^{-1} ($-CH_3$); 1220 cm^{-1} ($-C-O$)

1022 cm^{-1} ($-OH$)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 434$ M $^+$

6.3 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5 di(mesityloxymethyl)-benzol (XV)

Zu 10 g (23 mmol) Dialkohol (XIV), 19,4 g (46 mmol) Triphenylphosphindibromid und 100 ml abs. Methylenchlorid fügt man unter Eiskühlung und Stickstoff 3,7 g (47 mmol) abs. Pyridin, rührt 12 h bei Raumtemperatur und gibt den gesamten Ansatz auf eine mit Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) gefüllte Säule (2 cm ϕ ; 60 cm Länge).

Weitere Elution mit Methylenchlorid liefert die Verbindung (XV), die aus Äther umkristallisierbar ist.

Ausbeute: 12 g (93,10 % d. Th.); Fp.: 135 $^{\circ}C$

Analyse : $C_{28}H_{32}Br_2O_2$

MG: 560,38

Ber. : C: 60,01 % H: 5,76 %

Gef. : C: 59,49 % H: 5,81 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 2,17$ ppm und $2,23$ ppm (18H; $-\text{CH}_3$; s)

$\delta = 4,7$ ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)

$\delta = 4,87$ ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)

$\delta = 6,83$ ppm (4H; aromat. Protonen; s)

$\delta = 7,67$ ppm (2H; aromat. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 558 \text{ M}^+$

7. Dibenzo(a,e)cycloocten (VIIc)

Ansatz: a) 10,52 g (20 mmol) Phosphoniumsalz (VIIIc)

1,78 g (20 mmol) Isonitropropan

460 mg (20 mmol) Natrium

200 ml abs. Äthanol

b) 920 mg (40 mmol) Natrium

200 ml abs. Äthanol

Reaktionsweise und Aufarbeitung wie unter 4.2 beschrieben.

Ausbeute: 65,36 mg ($\hat{=}$ 3,2% d. Th.); Fp.: 106°C
Fp.: 108°C (86)
Lit.

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 6,7$ ppm (4H; olef. Protonen; s)

$\delta = 7,1$ ppm (8H; aromat. Protonen; m)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 204 \text{ M}^+$

8. 6, 7, 15, 16-Tetramethyl-2,11-dithia[3.3]orthocyclophan (XVI)

4,0 (100 mmol) NaOH löst man in 1,6 l Äthanol, erhitzt auf 70°C und tropft unter Stickstoff innerhalb 12 h eine Lösung von 10,16 g (50 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol und 9,92 g (50 mmol) 1,2-Bis(mercaptomethyl)-4,5-dimethylbenzol in 200 ml Benzol zu.

Nach dem Abkühlen im Eisbad saugt man vom Niederschlag ab, wäscht mit warmen, dest. Wasser, dann mit Methanol und digeriert ihn mit 60 ml Methylenchlorid. Die abgesaugte Verbindung läßt sich zu Analysezwecken an einer mit Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) gefüllten Säule und Methylenchlorid als Laufmittel reinigen.

Ausbeute: 14,5 g ($\hat{=}$ 88,28 % d. Th.); Fp.: 293-294°C ; ab 240°C

Analyse : C₂₀H₂₄S₂

MG: 328,54

Zers.

Ber. : C: 73,12 % H: 7,36 %

Gef. : C: 72,7 % H: 7,26 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS)

δ = 2,2 ppm (12H; -CH₃; s)

δ = 3,4 ppm (8H; -CH₂-; s)

δ = 7,33 ppm (4H; aromat. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 328 \text{ M}^+$

9. 6, 7, 15, 16-Tetramethyl-2,11-dithia[3.3]orthocyclophan-disulfon (XVII)

Eine Mischung von 3,28 g (10 mmol) (XVI), 10 g einer 30 %-igen H₂O₂-Lösung und 100 ml Eisessig erhitzt man unter Rühren im Ölbad 8 h auf 70°C, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt vom Niederschlag ab und wäscht diesen mit Wasser und Methanol.

Ausbeute: 3,8 ($\hat{=}$ 96,8 % d. Th.); Fp.: >300°C

Analyse: $C_{20}H_{24}O_4S_2$

MG: 392,54

Ber. : C: 61,20 % H: 6,16 %

Gef. : C: 61,78 % H: 6,29 %

IR-Spektrum (KBr)

1330 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} ($-SO_2-$)

1H -NMR-Spektrum (LM: $F_3C-COOH$; innerer Standard: TMS)

δ = 2,33 ppm (12H; $-CH_3$; s)

δ = 4,0 - 4,7 ppm (8H; $-CH_2-$; nicht aufgespaltenes Multiplett)

δ = 7,33 und 7,57 ppm (4H; aromat. Protonen)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 392 M^+$

9.1 Umsetzung des Sulfon (XVII) mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid

Eine Mischung von 1,5 g (4 mmol) des Disulfon (XVII), 10 g pulverisierter KOH, 30 ml CCl_4 , 5 ml H_2O und 20 ml t-Butanol rührt man heftig bei Raumtemperatur 6 h, gibt dann 100 ml Benzol hinzu, trennt von der organischen Phase ab, wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, $NaHCO_3$ -Lösung, Wasser und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach dem Einengen auf etwa 10 ml chromatographiert man an einer mit Kieselgel gefüllten Säule (1 cm ϕ ; 30 cm Länge).

Die mit Benzol als Laufmittel erhaltene Fraktion wird auf die präparative Platte (Kieselgel 60 F_{254}) aufgetragen, mit Cyclohexan entwickelt und durch DC-Vergleich mit einer authentischen Probe der Kohlenwasserstoff (Vb) identifiziert.

Ausbeute: 2,5 mg ($\hat{=}$ 0,24 % d. Th.) F_p : 198°C

10. 5,6-Dimethyl-1,3-dihydro-isothianaphthen-2,2-dioxid (XVIII)

10,15 g (50 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol und 12 g (50 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Äthanol läßt man unter Rühren und Rückfluß 5 h miteinander reagieren, destilliert das Äthanol ab, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, wäscht die organische Phase mit verdünnter Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand sofort mit 10 g einer 30 %-igen H_2O_2 -Lösung und 100 ml Eisessig 8 h bei 70° C behandelt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, schüttet auf 500 g Eis, extrahiert mit insgesamt 500 ml Methylenchlorid, schüttelt die organische Phase mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Der nach Abrotieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand läßt sich aus Äther umkristallisieren.

Ausbeute: 5,2 g ($\hat{=}$ 53 % d. Th.); Fp.: 157 °C (Zers.)

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ MG: 196,27

Ber. : C: 61,20 % H: 6,16 %

Gef. : C: 61,34 % H: 6,09 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 2,27 ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)

δ = 4,3 ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)

δ = 7,1 ppm (2H; arom. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

1305 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 196 \text{ M}^+$

10.1 Reaktion von (XVIII) mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid

Ansatz: 1,96 g (10 mmol) (XVIII)
10 g KOH
30 ml CCl_4
1 ml Wasser
20 ml t-Butanol

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9.1 beschrieben.

Durch DC-Vergleich mit einer authentischen Probe läßt sich eindeutig das Nichtentstehen des Kohlenwasserstoffs (Vb) beweisen.

11. 5,7-Dihydro-dibenzo(c,g)-thionin (XIX)

Unter Stickstoff und Rühren stellt man aus 1,122 g (10 mmol) Kalium-t-butylat und 4,62 g (5 mmol) Phosphoniumsalz (XXI), suspendiert in 200 ml abs. Toluol, bei Raumtemperatur das Bis-Ylid her, fügt nach 2 h 50 ml abs. DMSO und nach weiteren 30 Min. 2,14 g (10 mmol) NaJO_4 (bei 0,01 Torr und 60°C über P_2O_5 8 h getrocknet) hinzu.

Man läßt 12 h bei Raumtemperatur weiterrühren, saugt vom Niederschlag ab, wäscht mit 200 ml Toluol nach und schüttelt die vereinigten organischen Phasen mit verdünnter Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer gibt man den Rückstand auf eine mit Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) gefüllte Säule (2 cm $\varnothing$; 60 cm Länge) und eluiert mit Benzol. Die ersten 300 ml Eluat fängt man auf, dampft das Solvens ab und erhält durch erneute Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Petroläther/Benzol (3 : 1) die Verbindung (XIX).

Sie ist aus Äther oder Methanol umkristallisierbar.

Ausbeute: 298 mg ($\hat{=}$ 25 % d. Th.); Fp.: 112°C
Fp.: 102°C ⁹⁵⁾
Lit.

Analyse: $C_{16}H_{14}S$ MG: 238,35

Ber. : C: 80,63 % H: 5,92 %

Gef. : C: 80,74 % H: 5,80 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

δ = 4,13 ppm (4H; $-CH_2-$; s)

δ = 6,5 ppm (2H; olefin. Protonen; s)

δ = 7,1 - 7,5 ppm (8H; aromat. Protonen; m)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 238 \text{ M}^+$

12. 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-5,7-dihydro-dibenzo(c,g)-thionin (XX)

Ansatz: 3,56 g (4 mmol) Phosphoniumsalz (XXII)

1,346 g (12 mmol) Kalium-t-butylat

1,72 g (8 mmol) $NaJO_4$

200 ml abs. Toluol

50 ml abs. DMSO

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 11. beschrieben.

Ausbeute: 600 mg ($\hat{=}$ 50,9 % d. Th.); Fp.: 168 °C

Analyse : $C_{20}H_{22}S$ MG: 294,464

Ber. : C: 81,58 % H: 7,53 %

Gef. : C: 81,03 % H: 7,2 %

1H -NMR-Spektrum (LM: $CDCl_3$; innerer Standard: TMS)

δ = 2,27 ppm (12H; $-CH_3$; s)

δ = 4,1 ppm (4H; $-CH_2-$; s)

δ = 6,37 ppm (2H; olefin. Protonen; s)

δ = 7,0 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

δ = 7,17 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 294$ M⁺

13. 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-5,7-dihydro-dibenzo(c,g)-thionin-
6,6-dioxid (XXIII)

0,9 g (3,05 mmol) vom Sulfid (XX) löst man in 100 ml abs. Chloroform, gibt unter Rühren bei 0°C portionsweise 1,51 g eines 70 %-igen m-Chlorperbenzoesäure-Präparates hinzu, läßt die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 4 Tage.

Man wäscht die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, dann mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Dioxid (XXIII) durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Säule 1 cm ø; 30 cm Länge) mit Methylenchlorid als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 597,4 g ($\hat{=}$ 60 % d. Th.); Fp.: 228–230°C (Zers.)

Analyse : C₂₀H₂₂O₂S

MG: 326,46

Ber. : C: 73,58 % H: 6,79 %

Gef. : C: 73,93 % H: 6,73 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl₃; innerer Standard:TMS)

δ = 2,3 ppm (12H; -CH₃; s)

δ = 4,66 ppm (4H; -CH₂-; s)

δ = 6,63 ppm (2H; olefin. Protonen; s)

δ = 7,1 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

δ = 7,17 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

1313 cm⁻¹ und 1110 cm⁻¹ (-SO₂-)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 326$ M⁺

14. Umsetzung des Sulfons (XXIII) mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid

Eine Mischung von 100 mg (0,31 mmol) des Sulfon (XXIII), 1 g fein pulverisierter KOH, 35 ml CCl_4 , 10 ml t-Butanol und 0,2 ml Wasser rührt man heftig 1 h bei Raumtemperatur, dann 15 Min. bei 40°C.

Man kühlt sofort auf Raumtemperatur ab, gibt 10 ml einer ungefähr 18 %-igen Salzsäure hinzu und extrahiert mit 100 ml Methylenchlorid. Die organische Phase schüttelt man mit Wasser, dann mit NaHCO_3 -Lösung und wiederum mit Wasser aus, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab.

Das ölig anfallende Produkt digeriert man mit 2 ml Äther, saugt vom Rückstand (15 mg) ab und trägt ihn auf die präparative Platte (Kieselgel 60 F₂₅₄; 20 x 20 cm; Laufmittel Benzol) auf. Die isolierte Verbindung ist mit dem auf anderen Wegen dargestellten Kohlenwasserstoff (Vb) identisch.

Ausbeute: 2,0 mg ($\hat{=}$ 2,5 % d. Th.); Fp.: 198° C

15. Reaktion des Disulfon (XVII) mit n-Butyllithium und Kupfer(II)chlorid

Zu einer gerührten Suspension von 3,92 g (10 mmol) Sulfonverbindung (XVII) in 100 ml abs. 1,2-Dimethoxy-äthan gibt man bei -30°C unter Stickstoff zunächst 20 ml (43,2 mmol) einer n-Butyllithiumlösung in n-Hexan, läßt die Mischung sich auf 0°C erwärmen und dann 21,51 g (160 mmol) wasserfreies Cu(II)Cl_2 zu. Man hält noch 2 h bei 0°C und dann 8 h bei Raumtemperatur unter Rührung, versetzt mit 300 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung und extrahiert mit insgesamt 500 ml Methylenchlorid.

Die vereinigten Extrakte werden mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kann aus dem Rückstand durch Säulenchromatographie (Säulenfüllung: Kieselgel 70 - 230 mesh ASTM; Säule: 2 cm ϕ ; 60 cm Länge; Laufmittel: Benzol) ein Rohprodukt isoliert werden, das nach dem Auftragen auf die präparative Platte (Kieselgel 60 F₂₅₄; Laufmittel: Cyclohexan) den Kohlenwasserstoff (Vb) liefert.

Ausbeute: 52 mg ($\hat{=}$ 2 % d. Th.); Fp.: 198° C

16. 6, 7, 15, 16-Tetramethyl-2,11-dithia 3.3 orthocyclophan-S,S-bis(methylsulfoniumfluoroborat) (XVIa)

Unter Stickstoff und Rühren gibt man zu einer Suspension von 6,42 g (19,5 mmol) des Thioäthers (XVI) in 300 ml abs. CH_2Cl_2 bei -30°C 10 ml des Borch-Reagenzes *) (Dimethoxycarbonium-tetrafluoroborat), rührt zunächst 3 h bei dieser Temperatur und dann 8 h bei Raumtemperatur weiter.

Nach der Zugabe von 50 ml Essigester, weiteren 3 h Rühren, saugt man vom Sulfoniumsalz ab, wäscht mit Äther nach, kristallisiert aus Wasser um und trocknet im Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 10,17 g ($\hat{=}$ 98 % d. Th.); Fp.: 215°C

Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{S}_2$ MG: 532,22

Ber. : C: 49,65 % H: 5,68 %

Gef. : C: 49,36 % H: 5,51 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: DMSO (d_6); innerer Standard: DMSO (d_6))

δ = 2,05 ppm (12H; $-\text{CH}_3$; s)

δ = 3,17 ppm (6H; $+\text{S}-\text{CH}_3$; s)

δ = 4,7 ppm }

δ = 5,1 ppm (8H; $-\text{CH}_2-$; AB-System; $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$)

δ = 7,03 ppm (4H; arom. Protonen; s)

17. Umsetzung des Sulfoniumsalzes (XVIa)

Unter Stickstoff rührt man 0,540 g (1,76 mmol) von (XVIa) in 100 ml abs. THF mit 250 mg (10,42 mmol) Natriumhydrid 18 h bei Raumtemperatur und zerstört danach mit Wasser das überschüssige Natriumhydrid.

Zugabe von 200 ml CH_2Cl_2 , Waschen der organischen Phase mit verdünnter Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 , liefert nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer 625 mg eines Rückstandes (hellgelbes Öl).

*) R.F. Borch, J. Org. Chem. 34, 627 (1969)

Dieser wird sofort mit 2 ml Borch-Reagenz bei -70°C , wie vorstehend (16.) beschrieben, methyliert und das abgesaugte Salz mit 250 mg (10,42 mmol) Natriumhydrid und 100 ml abs. THF 8 h unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionsmischung arbeitet man nach der obigen Prozedur auf und isoliert aus der Methylenchlorid-Phase nach Säulenchromatographie (Säule: 2 cm $\varnothing$; Länge 60 cm) an Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) mit Cyclohexan als Laufmittel den Kohlenwasserstoff (Vb), der mit einer authentischen Probe keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Ausbeute: 9,2 mg ($\hat{=}$ 2 % d. Th. bezogen auf eingesetztes (XVIa)); Fp.: 198°C

18. Thermische Behandlung von (XVIb)

Die aus der Umsetzung 17. erhaltenen 625 mg des Stevens-Umlagerungs-Produktes (XVIb) behandelt man mit aufgesetztem kurzen Liebigkühler 2 h bei 0,01 Torr und 180°C , spült mit 50 ml Benzol die teilweise absublimierte Substanz in den Reaktionskolben zurück und gibt die Benzolphase auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule.

Durch Elution mit Petroläther kann der Kohlenwasserstoff (Vb) isoliert werden.

Ausbeute: 23 mg ($\hat{=}$ 5 % d. Th. bezogen auf eingesetztes (XVIa)); Fp.: 198°C

19. 2, 3, 8, 9-Tetrakis(brommethyl)-dibenzo(a,e)cycloocten (XXVI)

19.1 Bromierung von 2, 3, 8, 9-Tetramethyl-dibenzo(a,e)cycloocten (Vb)

Eine Lösung von 1,3 g (5 mmol) des Kohlenwasserstoffs (Vb) in 500 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wird mit 4,5 g (25,28 mmol) N-Bromsuccinimid, 1 g Azoisobutyronitril und 1 g Benzoylperoxid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt.

Man fügt weitere 1 g (5,62 mmol) N-Bromsuccinimid, 120mg Azoisobutyronitril und 120 mg Benzoylperoxid hinzu, läßt wieder 1 h rückfließen und filtriert die auf 40°C abgekühlte Mischung, destilliert vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand an einer Säule (Säulenfüllung: Kieselgel 70 - 230 mesh; Laufmittel: Benzol).

Die ersten 200 ml Eluat befreit man vom Benzol, digeriert mit 5 ml CH_2Cl_2 und saugt von 300 mg der gesuchten Brom-Verbindung (XXVI) ab. Die Mutterlauge liefert, nach Abdestillierung des Methylenchlorids und erneute Zugabe von 1 ml CH_2Cl_2 weitere 120 mg der Verbindung (XXVI). Sie läßt sich aus Äther oder Methylenchlorid umkristallisieren.

Ausbeute: 420 mg (14,5 % d. Th.); Fp.: 230°C (Zers.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_4$

MG: 575,98

Ber. : C: 41,71 % H: 2,80 %

Gef. : C: 41,84 % H: 2,84 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 4,6 ppm (8H; $-\text{CH}_2-$; s)

δ = 6,7 ppm (4H; olefin. Protonen; s)

δ = 7,06 ppm (4H; arom. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 580 - 572$ (M^+ ; Isotopenmultiplett)

R_f -Werte

R_f = 0,565 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: Benzol)

R_f = 0,289 (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C; LM: CCl_4 /Benzol 1u:1)

19.2 Ätherspaltung von 2, 3, 8, 9-Tetra(mesityloxymethyl)-
dibenzo(a,e)cycloocten (VIIf)

400 mg (0,5 mmol) von (VIIf) und 50 ml 48 %-iger wäßriger HBr erhitzt man 6 h unter Rühren auf 70°C und extrahiert bei Raumtemperatur mit 200 ml Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird wie unter 19.1 beschrieben weiter aufgearbeitet.

Die isolierte Substanz ist identisch mit der Verbindung (XXVI).

Ausbeute: 115,2 mg ($\hat{=}$ 40 % d. Th.) Fp.: 230°C (Zers)

19.3 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-di(chlormethyl)-benzol (XXVII)

20,31 g (100 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethylbenzol, gelöst in 250 ml abs. CCl₄, erhitzt man mit 35,6 g (200 mmol) N-Bromsuccinimid und μ g Benzoylperoxid 3 h unter Rückfluß, trennt die noch warme (50°C) Mischung vom Succinimid und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit 96 %-igen Äthanol und muß zweimal aus Äthanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 14,44 g ($\hat{=}$ 40 % d. th.); Fp.: 127-128°C

Analyse : C₁₀H₁₀Cl₂Br₂ MG: 360,91

Ber. : C: 33,28 % H: 2,79 %

Gef. : C: 32,89 % H: 2,77 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS)

δ = 4,63 ppm (4H; -CH₂Br; s)

δ = 4,7 ppm (4H; -CH₂Cl; s)

δ = 7,43 ppm (2H; arom. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 364 - 358$ (M^+ ; Isotopenmultiplett)

19.4 Umsetzung des Phosphoniumsalz-Gemisches (XXVIII)

Unter Stickstoff rührt man eine Mischung aus 2,67 g (30 mmol) Isonitropropan, 3,37 g (30 mmol) Kalium-t-butylat und 300 ml abs. t-Butanol 15 Min., fügt 18,69 g (30 mmol) des Phosphoniumsalzes (XXVIII) zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß.

Innerhalb 4 h läßt man dann eine Lösung von 6,74 g (60 mmol) Kalium-t-butylat in 400 ml abs. t-Butanol bei 40°C zutropfen, rührt weitere 8 h bei Raumtemperatur und saugt vom Niederschlag ab.

Diesen und den aus dem Filtrat durch Abdampfen des t-Butanols erhaltenen Rückstand überschichtet man unter Rühren mit 100 ml 5 %-iger wäßriger Salzsäure und 500 ml Methylenchlorid, trennt die CH_2Cl_2 -Phase ab, wäscht sie mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung, dann mit Wasser und trocknet über $MgSO_4$.

Der, nach dem Abrotieren des Lösungsmittels erhaltene, Rückstand wird sofort mit einer Lösung von 2,76 g (120 mmol) Natrium in 300 ml Methanol 8 h unter Rühren und Rückfluß behandelt, vom Methanol befreit und 8 h mit 200 ml 48 %-iger wäßriger HBr bei 70°C gerührt.

Die Reaktionsmischung extrahiert man mit 300 ml Methylenchlorid, entsäuert die organische Phase mit $NaHCO_3$, wäscht sie mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert am Rotationsverdampfer das Solvens ab.

Die weitere Isolierung der Brom-Verbindung (XXVI) erfolgt analog zu der unter 19.1 gegebenen Vorschrift

Ausbeute: 173 mg ($\hat{=}$ 2 % d. Th.); Fp.: 230° (Zers.)

20. 2, 3, 8, 9-Tetrakis(mercaptomethyl)-dibenzo(a,e)cycloocten (XXIX)

Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt.

172 mg (0,299 mmol) der Brom-Verbindung (XXVI), 120 mg (1,576 mmol) Thioharnstoff, 15 ml Isopropanol und 1 ml Wasser erhitzt man 4 h unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 90°C, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, fügt 10 ml konz. NH_3 hinzu und hält eine weitere Stunde bei 80°C.

Unter Eiskühlung und Rühren versetzt man mit 10 ml einer ungefähr 18 %-igen Salzsäure, trennt vom Niederschlag ab, wäscht ihn mit dest. Wasser nach und digeriert den Rückstand mit 1 ml kaltem Methanol. Durch erneutes Absaugen und Nachwaschen mit eiskaltem Methanol kann die Verbindung (XXIX) isoliert werden.

Sie läßt sich aus Isopropanol (N_2 -gesättigt!) umkristallisieren.

Ausbeute: 100 mg ($\hat{=}$ 86,05 % d. Th.); Fp.: ab 160° Zers.

Analyse : $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_4$ MG: 388,64

Ber. : C: 61,81 % H: 5,19 %

Gef. : C: 61,43 % H: 5,22 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 1,85 ppm (4H; -SH; t; $J_{\text{-CH}_2\text{-SH}}$: 7 Hz)

δ = 3,83 ppm (8H; -CH₂-; d; $J_{\text{-CH}_2\text{-SH}}$: 7 Hz)

δ = 6,73 ppm (4H; olefin. Protonen; s)

δ = 7,05 ppm (4H; aromat. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

= 2540 cm^{-1} (-SH)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 388 \text{ M}^+$

21. 1, 2, 4, 5-Tetra(mercaptomethyl)-benzol (XXX)

4,5 g (10 mmol) 1, 2, 4, 5-Tetra(brommethyl)-benzol¹⁰⁰⁾, 3,84 g (50 mmol) Thioharnstoff, 10 ml Wasser und 100 ml Isopropanol erhitzt man 3 h im Ölbad auf 80°C, kühlt auf Raumtemperatur ab, fügt 10 ml konz. NH_3 hinzu und erwärmt erneut unter Rühren auf 80°C 40 Min. lang.

Unter Eiskühlung gibt man 20 ml 18 %-ige Salzsäure zu, saugt vom Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst mit Wasser, dann mit kaltem Methanol nach und kristallisiert aus Isopropanol um.

Ausbeute: 2,23 g ($\hat{=}$ 85 % d. Th.); Fp.: ab 130°C Zers.

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_4$ MG: 262,48

Ber. : C: 45,76 % H: 5,38 %

Gef. : C: 46,50 % H: 5,42 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 1,83 ppm (4H; -SH; t; $J_{\text{-CH}_2\text{-SH}}$ = 6 Hz)

δ = 3,78 ppm (8H; -CH₂-; d; $J_{\text{-CH}_2\text{-SH}}$ = 6 Hz)

δ = 7,66 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

Lösungsmittel: DMSO (d_6)

δ = 2,7 ppm (4H; -SH; s)

δ = 3,8 ppm (8H; -CH₂-; s)

δ = 7,23 Ppm (2H; aromat. Protonen; s)

IR-Spektrum (KBr)

2540 cm^{-1} (-SH)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 262 \quad M^+$

22. 2, 11, 20, 23-Tetrathia[3.3.3.3](1, 2, 4, 5)cyclophan (XXXI c)

3,598 g (8 mmol) des 1, 2, 4, 5-Tetra(brommethyl)-benzol und 2,099 g (8 mmol) von (XXX), gelöst in 300 ml Benzol und 250 ml Dioxan, läßt man innerhalb 10 h unter Stickstoff und Rühren bei 70°C zu 1,280 g (32 mmol) Natriumhydroxid in 1,6 l Äthanol zutropfen.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur saugt man vom Niederschlag ab, wäscht mit warmem, dest. Wasser, Methanol, dann mit Äther nach und kocht den Rückstand zweimal mit 500 ml abs. Chloroform aus.

Die Chloroformphase hinterläßt nach Abdestillieren des Lösungsmittels und zweimaligem Digerieren mit 10 ml Methylenchlorid (XXXI c) als eine in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz.

Ausbeute: 0,473 g (= 15,2 % d. Th.); Fp.: 225°C (Zers.)

Analyse: $C_{20}H_{20}S_4$ MG: 388,64

Ber.: C: 61,81 % H: 5,19 %

Gef.: C: 61,91 % H: 5,40 %

R_f = 0,316 (Kieselgel 60F₂₅₄; 20°C; LM: Benzol)

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS; 2000 scans)

δ = 3,66 ppm }
 δ = 4,56 ppm } AB-System (8H; -CH₂-; J = 13,8 Hz)

δ = 3,8 ppm }
 δ = 4,02 ppm } AB-System (8H; -CH₂- J = 13,8 Hz)

δ = 7,3 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

δ = 7,78 ppm (2H; aromat. Protonen; s)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 388 \text{ M}^+$

23. 2,11,30,33-Tetrathia [3.3.3.3] (1,2,4,5) Cyclo(2,3,8,9)-dibenzo (a,e) Cyclooctenophan (XXXIId)

173 mg (0,3mmol) der Brom-Verbindung (XXVI) und 78,7 mg (0,3mmol) des Mercaptans (XXX) löst man in je 300 ml N₂-gesättigtem Benzol und Dioxan. Unter Stickstoff tropft man die Lösung zu 48 mg (1,2mmol) NaOH in 1l Athanol bei 50°C innerhalb von 10h zu; dabei bildet sich ein Niederschlag. Man befreit die Reaktionsmischung im WS-Vakuum bei $\approx 70^\circ\text{C}$ vom Lösungsmittelgemisch und nimmt den Rückstand in 100 ml Methylenchlorid auf, schüttelt mit Wasser aus und trocknet über Na₂SO₄. Nach dem Abdampfen des Solvens wird der Rückstand mittels Methylenchlorid auf die präparative Kieselgelplatte (Kieselgel 60F₂₅₄; Firma Merck) aufgetragen und mit Benzol als Laufmittel das Chromatogramm entwickelt. Man trennt insgesamt die gewanderten Zonen ab, desorbiert sie vom Kieselgel mit 500 ml Methylenchlorid und 1 ml Methanol durch 8h Rühren der Suspension bei Raumtemperatur. Nach dem Abtrennen vom Kieselgel und Verdampfen des Lösungsmittels, hinterbleiben 25 mg eines Rückstandes, aus dem sich durch nochmaliges Chromatographieren mittels der präparativen Kieselgel-Platte und Benzol aus Laufmittel 6 mg von(XXXII d)isolieren lassen.

Ausbeute: 6 mg ($\hat{=}$ 3,9% d. Th.) Fp.: ab 230°C Zers.

Analyse: C₃₀H₂₆S₄ MG.: 514,8

Ber. C: 70,0% H: 5,09%

Gef. C: 70,33% H: 5,37%

R_f = 0,120 (Kieselgel 60 F₂₅₄; Firma Merck; 20°C; LM: Benzol)

¹H-NMR-Spektrum: (LM:CDCl₃; Referenz: TMS; 300 scans)

$\delta = 3,40 \text{ ppm}$ $\delta = 3,51 \text{ ppm}$ $\delta = 3,57 \text{ ppm}$ $\delta = 3,69 \text{ ppm}$ $\delta = 3,82 \text{ ppm}$ $\delta = 3,96 \text{ ppm}$ $\delta = 4,02 \text{ ppm}$ $\delta = 4,12 \text{ ppm}$ $\delta = 4,18 \text{ ppm}$ $\delta = 4,26 \text{ ppm}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (16\text{H}; -\text{CH}_2-)$	$\delta = 6,42 \text{ ppm}$ $\delta = 6,67 \text{ ppm}$ $\delta = 6,73 \text{ ppm}$ $\delta = 6,76 \text{ ppm}$ $\delta = 6,79 \text{ ppm}$ $\delta = 6,89 \text{ ppm}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (10\text{H}; \text{Ar-H}; \text{olefin-H})$
		$\delta = 5,16 \text{ ppm}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ $\delta = 7,25 \text{ ppm}(\text{CHCl}_3)$	

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 514 \text{ M}^+$

24. 1,3-Dihydro-5,6-bis(carbomethoxy)isothianaphthen (XXXIm)

Unter Rühren und Luftausschluß läßt man 3,8 g (0,01 mol) der Dibromverbindung (XII) mit 2,4 g (0,01 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Methanol und 5 ml H_2O 24 h unter Rückfluß reagieren. Man saugt vom Rückstand ab und gießt das Filtrat in 1,5 l Eiswasser. Nach eintägigem Stehenlassen saugt man vom Niederschlag, nimmt ihn in Methylenchlorid auf und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Digerieren des Rückstandes mit wenig Äther hinterbleibt die Verbindung (XXXIm).

Ausbeute: 0,88 g (= 35 % d. Th.) Fp.: 73 - 75°C

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ MG.: 252,29

Ber.: C: 57,13 % H: 4,79 %

Gef.: C: 57,01 % H: 4,55 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

δ = 3,9 ppm (6H; $-\text{COOCH}_3$; s)

δ = 4,266 ppm (4H; $-\text{CH}_2-$; s)

δ = 7,63 ppm (2H; Ar-H; s)

IR-Spektrum (KBr)

1725 cm^{-1} (C=O)

1300 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} (C-O)

MS (70 eV) $\frac{m}{e} = 252$ (M^+)

25. 2,11-Dithia[3.3]orthocyclophan (XXXI n)

Ansatz:

3,40 g (0,02 mol) 1,2-Bis(mercaptomethyl)benzol¹⁰²⁾
5,28 g (0,02 mol) O-Xylylendibromid
200 ml Benzol
1500 ml Äthanol
1,6 g NaOH

Reaktionswerte wie unter 8. beschrieben.

Man saugt vom Niederschlag ab, wäscht mit warmem dest. Wasser und dann mit Methanol nach und chromatographiert den Rückstand an einer mit Kieselgel (Korngröße 70 - 230 mesh ASTM) gefüllten Säule und Methylenchlorid als Laufmittel. Die Substanz (XXXI) fällt analysenrein an.

Ausbeute: 1,9 g (= 35 % d. Th.) Fp.: 232 °C Fp.: 234 - 236 °C¹⁰²⁾
Analyse: C₁₆H₁₆S₂ MG: 272,43 Lit.
Ber.: C: 70,54 % H: 5,92 %
Gef.: C: 70,37 % H: 5,78 %

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl₃; innerer Standard: TMS)

δ = 3,41 ppm (8H; -CH₂-; s)
 δ = 7,2 ppm } (4H; AA'BB'-System)
 δ = 7,5 ppm }

MS (70 eV): $\frac{m}{e}$ 272 M⁺

26. 1,3,8,10-Tetrahydro-dibenzo(a, e)cycloocten[2,3-c: 8,9-c'] dithiophen
(XXXII b)

Unter Luftabschluß läßt man 120 mg (0,21 mmol) der Bromverbindung (XXVI) und 100,01 mg (0,42 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Isopropanol und 0,5 ml H_2O 3 h bei 90°C im Ölbad reagieren.

Man saugt vom Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand auf der präparativen Platte (Kieselgel 60 F_{254} ; Firma Merck) mit Benzol als Laufmittel. Aus der mittleren Zone isoliert man mit CH_2Cl_2 die Verbindung (XXXII b).

Ausbeute: 20 mg (= 29,7 % d. Th.) Fp.: ab 150°C Dunkelfärbung

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_2$ MG.: 320,48

Ber.: C: 74,96 % H: 5,03 %

Gef.: C: 74,8 % H: 4,85 %

$R_f = 0,450$ (Kieselgel 60 F_{254} ; 20°C LM: Benzol)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 4,2$ ppm (8H; $-\text{CH}_2-$; s)

$\delta = 6,79$ ppm (4H; olefin. Protonen; s)

$\delta = 7,05$ ppm (4H; Ar-H; s)

IR-Spektrum (KBr)

1645 cm^{-1} (C=C)

MS (70 eV) $\frac{m}{e} = 394\text{ M}^+$

27. Umsetzung des Acylalposphoniumsalzes (XXXVII)

Zu einer Mischung von 10,48 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes (XXXVII) und 200 ml abs. Äthanol läßt man unter Stickstoff und Rühren bei 70°C eine Lösung von 1,2 g (52 mmol) Natrium in 250 ml abs. Äthanol innerhalb 6 h zutropfen und saugt danach bei Raumtemperatur vom Niederschlag (rötlich-gelb) ab.

Aus dem alkoholischen Filtrat lassen sich 40 mg Triphenylphosphin und 4,19 g (= 80 % d. Th.) Triphenylphosphinoxid isolieren.

Kocht man den rötlich-gelben Niederschlag mit 200 ml Methylenchlorid aus und unterwirft den Rückstand der Vakuumsublimation (0,01 Torr; 280°C; 10 h), so sublimiert nur Triphenylphosphinoxid (20 mg) ab.

Nimmt man von dem aus der Methylenchlorid-Phase isolierten Rückstand ein Massenspektrum auf, so fehlt in diesem jeder Hinweis auf die gesuchten Kohlenwasserstoffe.

27.1 2,5-Dimethyl-terephthalaldehyd (XXXIV)

Zu 64 g konz. Salpetersäure (d: 1,4), 32 g Wasser und 100 ml Tetramethylensulfon gibt man unter Stickstoff 26,56 g (160 mmol) des nach bekannten Verfahren dargestellten 2,5-Dimethylterephthalalkohols, rührt anfangs 1 h bei 50°C, dann 3 h bei 35 - 40°C und schließlich 1 h bei Raumtemperatur.

Der Ansatz wird in Eiswasser gegeben, mit Methylenchlorid der Niederschlag gelöst, die organische Phase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kann der Aldehyd aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 22 g ($\approx$ 84,78 % d. Th.);

Fp.: 98°C

Fp.: 96-101°C ¹⁰¹⁾
Lit.

¹H-NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 2,7$ ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)
 $\delta = 7,7$ ppm (2H; arom. Protonen; s)
 $\delta = 10,37$ ppm (2H; $-\text{CHO}$; s)

IR-Spektrum (KBr)

1690 cm^{-1} (C=O)

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 162 \text{ M}^+$

27.2 1,4-Bis diacetoxy)methyl -2,5 dimethylbenzol (XXXV)

Unter Luftausschluß rührt man 16,21 g (100 mmol) Dialdehyd (XXXIV), 50 g (490 mmol) Acetanhydrid und 200 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12 h, extrahiert den Rückstand mit 500 ml Methylenchlorid und entsäuert die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 hinterbleibt die Acylal-Verbindung nach Abdestillieren des Lösungsmittels als eine langsam unter Essigsäure-Abspaltung zersetzliche Substanz.

Ausbeute: 33 g ($\hat{=}$ 90,06 % d. Th.); Fp.: **ab** 120° Zers.

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8$

MG: 366,369

Ber. : C: 59,01 % H: 6,05 %

Gef. : C: 59,73 % H: 5,61 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum /LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

$\delta = 2,1$ ppm (6H; $-\text{CH}_3$; s)
 $\delta = 2,43$ ppm (12H; $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$; s)

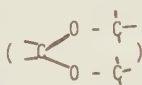
$\delta = 7,32$ ppm (2H; arom. Protonen; s)

$\delta = 7,8$ ppm (2H; $-\text{C-H}$; s)

IR-Spektrum (KBr)

2960 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$)
 2860 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{H}$)
 1750 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$); 1240 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{C}-$)

1000 cm^{-1} }
 1020 cm^{-1} }
 1070 cm^{-1} }
 1200 cm^{-1} }



MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 366 \text{ M}^+$

27.3 1,4-Bis (diacetoxy)methyl -2,5-bis(bromomethyl)-benzol (XXXVI)

11 g (30 mmol) des Acylals (XXXV) in 300 ml abs. CCl_4 erhitzt man 2,5 h mit 10,7 g (60 mmol) N-Bromsuccinimid, 500 mg Azoisobutyronitril und 200 mg Benzoylperoxid unter Rückfluß, saugt noch heiß vom Succinimid ab und wäscht die organische Phase zweimal mit 100 ml, kalter 10 %-iger Natronlauge, dann zweimal mit 100 ml 1 %-iger Salzsäure.

Nach dem Entsäuern mit NaHCO_3 -Lösung, Durchschütteln mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 hinterbleiben beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs am Rotationsverdampfer 11 g eines Rohproduktes, aus dem durch Umkristallisieren mit Acetonitril, Auflösen des Niederschlags in Chloroform und Ausfällen mit Äthanol die Brom-Verbindung isoliert werden kann.

Ausbeute: 6,5 g ($\hat{=}$ 41,33 % d. Th.); Fp.: ab 125°C Zers.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_8$

MG: 524,17

Ber. : C: 41,25 % H: 3,85 %

Gef. : C: 42,03 % H: 3,85 %

^1H -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 ; innerer Standard: TMS)

- $\delta = 2,16 \text{ ppm}$ (12H; $-\text{CH}_3$; s)
 $\delta = 4,75 \text{ ppm}$ (4H; $-\text{CH}_2\text{Br}$; s)
 $\delta = 7,67 \text{ ppm}$ (2H; aromat. Protonen; s)
 $\delta = 7,88 \text{ ppm}$ (2H; $-\text{C}-\text{H}$; s)

IR-Spektrum (KBr)

2980 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$); 2920 cm^{-1} ($-\overset{1}{\text{C}}-\text{H}$)

1755 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$);

1230 cm^{-1} ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-$)

$\left. \begin{array}{l} 1005 \text{ cm}^{-1} \\ 1015 \text{ cm}^{-1} \\ 1070 \text{ cm}^{-1} \\ 1205 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \text{O} \\ \text{C} \quad \diagdown \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \text{O} \quad \text{C} \quad \diagup \\ \diagup \quad \text{O} \end{array} \right)$

MS (70 eV): $\frac{m}{e} = 462$ (M^+ - 60 (HAc))

Literaturverzeichnis

- 1.) W.D. Ollis, J.F. Stoddard und J.O. Sutherland,
Tetrahedron Lett. 30, 1903 (1974)
- 2.) a) Benzoide Metallkomplexe:
W.E. Silverthorn in "Advances in Organometallic
Chemistry" (Ed. F.G.A. Stone und R. West), Vol. 13,
Academic Press, New York, 1975, Seite 47
b) Cyclopentadienyl-Metallkomplexe:
J.M. Birmingham in "Advances in Organometallic
Chemistry" (Ed. F.G.A. Stone und R. West), Vol. 2,
Academic Press, New York, 1964, Seite 365
c) Lanthaniden- und Actiniden-Komplexe:
R.G. Hayes und J.L. Thomas,
Organometal. Chem. Rev. A, 1 (1971)
d) Cyclooctatetraen-Komplexe:
A. Streitwieser Jr., U. Müller-Westerhoff
J. Amer. chem. Soc. 90, 7364 (1968)
D.G. Karraker, J.A. Stone, E.R. Jones Jr. und
N. Edelstein
J. Amer. chem. Soc. 92, 4841 (1970)
- 3.) H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzhaus,
J. organometal. Chem. 13, 505 (1968)
- 4.) F.A. Cotton, Accounts chem. Res., 1, 257 (1968)
- 5.) R. Hoffmann, J. chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- 6.) W. Rieck, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1972
- 7.) H.L. Schläfer und G. Gliemann
Einführung in die Ligandenfeldtheorie,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1967,
Seite 291
- 8.) E. Heilbronner und H. Bock,
Das HMO-Modell und seine Anwendung,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim Bergstr., 1968

- 9.) K. Mathiak und P. Stingl,
Gruppentheorie
Vieweg, Akademische Verlagsgesellschaft,
Braunschweig, Frankfurt, 1968, Seite 36
- 10.) Erläuterung des CNDO/2 Programms:
A.G. Turner, Methods in Molecular Orbital Theory,
Prentice Hall, Inc.,
Englewood Cliffs, New Jersey, 1974, Seite 154
- 11.) J.N. Murrell und A.J. Hargel,
Semi-empirical self-consistent-field molecular
orbital theory of molecules,
Wiley-Interscience, London - New York - Sydney
Toronto, 1972, Seite 39
- 12.) F.A. Cotton und G. Wilkinson,
Anorganische Chemie (Übersetzer: H.P. Fritz),
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1967,
Seite 671
- 13.) E.O. Fischer und H.P. Kögler, Chem. Ber. 90, 250 (1957)
- 14.) R.M. Laine, R.E. Moriarty und R. Bau
J. Amer. chem. Soc. 94, 1402 (1972)
D.P. Tate und J.M. Augl,
J. Amer. chem. Soc. 85, 2174 (1963)
- 15.) D.P. Tate, J.M. Augl, W.M. Ritchey, B.L. Roos
und J. G. Grasselli,
J. Amer. chem. Soc. 86, 3261 (1964)
- 16.) loc. cit. 12.), Seite 714
- 17.) J.W. Lauber und R. Hoffmann,
J. Amer. chem. Soc. 98, 1729 (1976)
- 18.) R.D. Fischer,
Angew. Chem. 77, 1019 (1965)
- 19.) So konnte z.B. der Komplex $((\text{Me})_6\text{C}_6)_2\text{Co}^{3+}$
nicht stabilisiert werden.
E.O. Fischer und H.H. Lindner,
J. organometal. Chem. 1, 307 (1964)

- 20.) W.E. Silverstone,
"Advances in Organometallic Chemistry"
(Ed. F.G.A. Stone u. R. West), Vol. 13,
Academic Press, New York, 1975, Seite 111
- 21.) E.O. Fischer und F. Röhrenscheld,
J. Organometal. Chem. 6, 53 (1966)
- 22.) M.R. Churchill und S.W. - Y. Chang
J.C.S. chem. Commun. 1974, 248
- 23.) E.O. Fischer und O. Beckert,
Angew. Chem. 70, 744 (1958)
- 24.) E.O. Fischer und C. Palm
Chem. Ber. 91, 1725 (1958)
- 25.) R.J. Dellaca, M.D. Brice und B.R. Penfold
J.C.S. chem. Commun. 1971, 72
- 26.) J.M. Birmingham und G. Wilkinson,
J. Amer. chem. Soc. 78, 42 (1956)
- 27.) L.J. Nugent, P.G. Lauterean, G.K. Werner
und K.L. Vander-Sluis,
J. organometal. Chem. 27, 365 (1971)
- 28.) F. Mares, K.O. Hodgron und A. Streitwieser,
J. organometal. Chem. 28, C24 (1971)
- 29.) loc. cit. 7.), Seite 312
- 30.) H.G. Friedmann Jr., G.R. Choppin und
D.G. Feuerbacher,
J. chem. Educ. 41, 354 (1964)
- 31.) D.G. Kassaker, J.A. Stone, E.R. Jones Jr.
und N. Edelstein,
J. Amer. chem. Soc. 92, 4841 (1970)
- 32.) A. Zalkin und K.N. Raymond,
J. Amer.chem. Soc. 91, 5667 (1969)
- 33.) B. Kanellakopulos und K.W. Bagnall,
Inorg. Chem. Ser. One, Vol. 7.,
Butterworths, London, 1972, Seite 299

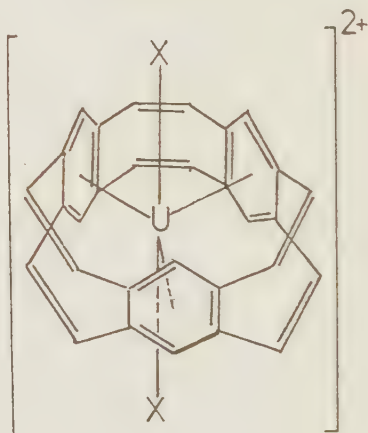
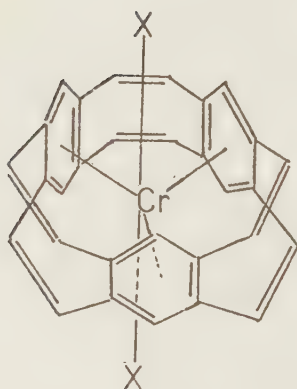
- 34.) F.J. McQuillen, Alicyclic Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge 1972
- 35.) D. Lloyd, Alicyclic Chemistry, E. Arnold Ltd. London, 1963
- 36.) E.L. Eliel; Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße 1966
- 37.) Organic Chemistry, Series Two, Vol 5, Alicyclic Compounds, Ed.: D. Ginsburg Butterworth, London-Boston, 1976
- 38.) J.F. Liebmann und A. Greenberg, Chem. Review 76, 311 (1976)
- 39.) M. Stoll und G. Stoll-Conte, Helv. chim. Acta 13, 1185 (1930)
- 40.) L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 9, 499 (1976)
- 41.) H. Hibbert und N.M. Carter, J. Amer. chem. Soc. 50, 3120 (1928)
- 42.) a. K.P.C. Vollhard, Acc. chem. Res. 10, 1 (1977)
b. A.P. Kozikowski und H.F. Wetter, Synthesis 1976, 561
c. T. Saegussa, K. Yonezawa und Y. Ito, J. org. Chem. 39, 2769 (1974)
- 43.) Übersichtsartikel über Cyclooctatetraen und seine Derivate
a. M. Röttle in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl) Bd. V/1d, S. 423 ff., G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1972
b. L.A. Paquette, Tetrahedron 31, 2855 (1975)
- 44.) P. Ruggli, Liebigs Ann. Chem. 392, 92 (1912)
- 45a.) A.C. Cope und S.W. Fenton, J. Amer. chem. Soc. 73, 1668 (1951)
- 45b.) Übersichtsartikel über Cyclophane:
a) F. Vögtle und P. Neumann, Synthesis 1973, 85
b) F. Vögtle und P. Neumann, Top. Curr. Chem. 48, 67 (1974)
c) S.H. Harper in "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds" (Ed. S. Coffey), Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam 1974, Seite 330
d) In diesem Zusammenhang siehe Literaturzitat 38
- 46.) P. Neumann und F. Vögtle in "Themen zur Chemie des Schwefels", Uni-Taschenbuch, Bd. 442, A. Hüthling Verlag, Heidelberg, 1975
- 47.) E.J. Corey und E. Block, J. org. Chem. 34, 1233 (1969)
- 48.) T.J. Wallace, H. Potiner, J.E. Hofmann und A. Schriesheim, J. chem. Soc. 1965, 1271
- 49.) V. Boekelheide und R.H. Mitchell, Tetrahedron Lett. 1975, 219
- 50.) W.D. Ollis, G.M. Blackburn, C. Smith und J.O. Sutherland, Chem. Comm. 1969, 99
- 51.) V. Boekelheide und T. Otsubo, Tetrahedron Lett. 1975, 3881
- 52.) F. Vögtle und J. Grütze, Chem. Ber. 110, 1978 (1977)
- 53.) M.P. Cava und A.A. Deana, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959)
- 54.) E.B. Buttler und R.M. Ottenbrite, Tetrahedron Lett. 1967, 4873
- 55.) L. Ramberg und B. Bäcklund, Archiv. Kemi Mineral. Geol. 13A, 27 (1940)

- 56.) a. F.G. Bordwell und G.D. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 73,
5187 (1951)
b. N.P. Neureiter und F.G. Bordwell, J. Amer. chem. Soc. 85,
1209 (1963)
- 57.) L.A. Paquette und R.W. Houser, J. Amer. chem. Soc. 91,
3870 (1969)
- 58.) E.J. Corey und E. Block, J. org. Chem. 34, 1233 (1969)
- 59.) K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974)
- 60.) C.Y. Meyers, A.M. Malte und W.S. Matthews, J. Amer. chem. Soc. 91,
7510 (1969)
- 61.) M. Rasmussen, Tetrahedron Lett. 1971, 3843
- 62.) L.A. Paquette und J.M. Photis, J. Amer. chem. Soc. 96, 4715 (1974)
- 63.) R.M. Dodson, Chem. Comm. 1965, 353
- 64.) J.S. Grossert, J. Butler, E. Asveld und R.M. Kellogg,
Tetrahedron Lett. 1974, 2805
- 65.) B.M. Trost und L.S. Melvin, Sulfur Ylids, Academic Press,
New York, 1975
- 66.) A.W. Johnson, V.Z. Hrnby und J.L. Williams, J. Amer. chem. Soc. 86,
918 (1964)
- 67.) A.W. Johnson und R.T. Amel, J. org. Chem. 34, 1241 (1969)
- 68.) R.H. Mitchell und V. Bockelheide, Tetrahedron Lett. 1970, 1197
- 69.) a. V. Bockelheide und R.A. Hollins, J. Amer. chem. Soc. 92,
3512 (1970)
b. V. Bockelheide und R.A. Hollins, J. Amer. chem. Soc. 95,
3201 (1973)
- 70.) V. Bockelheide und J.A. Lawson, Chem. Comm. 1970, 1558
- 71.) G. Wittig und G. Geisler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)
- 72.) Übersichtsartikel:
a. H.J. Bestmann und O. Klein in "Methoden der organischen
Chemie" (Houben-Weyl) Bd V/1b, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, 383
b. A.S. Arona und I.K. Ugi in "Methoden der organischen Chemie"
(Houben-Weyl), Bd V/1b, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, 872
- 73.) H.J. Bestmann, Privatmitteilung
- 74.) a. C. Trindle, J. Hwang und F.A. Corey, J. org. Chem. 38, 2664 (1973)
b. F. Ramirez, I. Ugi, D. Marquarding und P. Gillespie,
Angew. Chem. 85, 99 (1973)

- 75.) E. Vedejs und K.A. Snoble, J. Amer. chem. Soc. 95, 5778 (1973)
- 76.) H.J. Bestmann und K. Roth, unveröffentlichte Ergebnisse
- 77.) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10, (1958)
- 78.) J.A. Ellix und M.V. Sargent, J. Amer. chem. Soc. 90, 1631 (1968)
- 79.) H.J. Bestmann, R. Härtel und H. Häberlein, Liebigs Ann. Chem. 718, 33 (1968)
- 80.) J.A. Elix, M.V. Sargent und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 92, 973 (1970)
- 81.) A.R. Lepley, "Stevens und Sommelett-Umlagerung" in "Mechanism of Molecular Migration" Ed. B.S. Thygarajan, Willy-Interscience, New York, 1971, 297
- 82.) U. Schöllkopf, J. Schossig und G. Ostermann, Liebigs Ann. Chem. 737, 158 (1970)
- 83.) J.F. Billmann und J.L. Schmitt, Tetrahedron Lett. 1973, 4615
- 84.) M. Dewar und C.A. Ramsden, J. chem. Soc. 1974, 1839
- 85.) B. Butler und R.M. Ottenbrite, Tetrahedron Lett. 4873 (1967)
- 86.) C.E. Griffin und J.A. Peters, J. org. Chem. 28, 1715 (1963)
- 87.) J. Shahak und E.D. Bergmann, J. chem. Soc. 1966, 1005
- 88.) F. Weygand, K. Vogelbach und K. Zimmermann, Chem. Ber. 80, 391 (1947)
- 89.) O. Beyer in "Houben-Weyl" Bd, VII/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, 182
- 90.) N. Kornblum und C. Wayne Jaeger, J. Amer. chem. Soc. 1972, 2545
- 91.) H.B. Hass und M.L. Bender, J. Amer. chem. Soc. 71, 1767 (1949)
- 92.) J.v. Braun und J. Nelles, Chem. Ber. 67, 1098 (1934)
- 93.) R. Graß, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1969
- 94.) M.P. Stevens, F. Razmara und F. Nahavandi, Tetrahedron Lett. 1973, 301
- 95.) W.D. Ollis und J.F. Stoddard, J. chem. Soc. (Perkin I) 1976 926
- 96.) J. Bornstein, J.E. Shields und J.H. Supple, J. Org. Chem. 32, 1499 (1967)
- 97.) F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron Lett. 26, 5847 (1970)
- 98.) C.E. Griffin, K.R. Martin u. B.E. Douglas, J.Org.Chem. 27, 1627 (1962)
- 99.) W. Doering und M. Pommerantz, Tetrahedron Lett., 961 (1964)
- 100.) W. Ried und H. Boden, Chem. Ber. 89, 2328 (1956)
- 101.) B.H. Klanderma, J.Org.Chem. 31, 2618 (1966)
- 102.) W. Autenrieth und A. Brünning, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 187 (1903)

G. Zusammenfassung*)

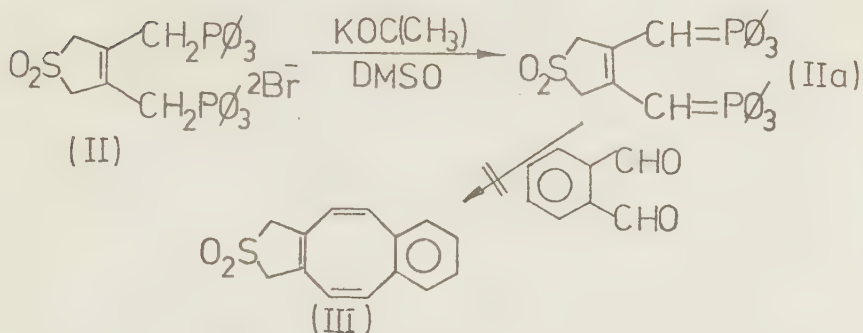
- I. Zur Betrachtung der Komplexeigenschaften des [3.3] Coronan ist es wichtig zu wissen, ob die mögliche Komplexierung eines Metalls ausgeht von den benzoiden π -MO's oder von den π -Orbitalen der Äthylenbrücken. Es wird gezeigt, daß dies Konsequenzen für den Abstand eines Metallatoms im Zentrum des [3.3] Coronans zu den beiden Ligandensystemen hat (für benzoides Gerüst: 2,2 Å; für Äthylen-Gerüst: 3,2 Å). Da eine CNDO/2-Rechnung am $C_{30}H_{18}$ ([3.3] Coronan) die Kapazität der benutzten Rechenanlage überstieg, sind Gründe dargelegt, die einen Ersatz der Gruppierung $=\text{C}^{\text{H}}$ durch die isoelektronische Gruppe $=\text{N}-$ ermöglichen. Unter der Angabe, wie die räumlichen Koordinaten des [3.3] Coronans ermittelt wurden, zeigt die so abgewandelte CNDO/2-Rechnung, daß als Komplexgerüst im [3.3] Coronan nur die benzoiden π -MO's zu betrachten sind. Es werden Gründe dargelegt, die eine Bildung der Komplexe ([3.3] Coronan CrX_2) ([3.3] Coronan $\text{CrX})^+\text{X}^-$ und ([3.3] Coronan UX_2) $^{2+}$ als möglich erscheinen lassen. (X: z. B. Halogen)



*) In der Zusammenfassung werden dieselben Ziffern wie im Hauptteil verwendet.

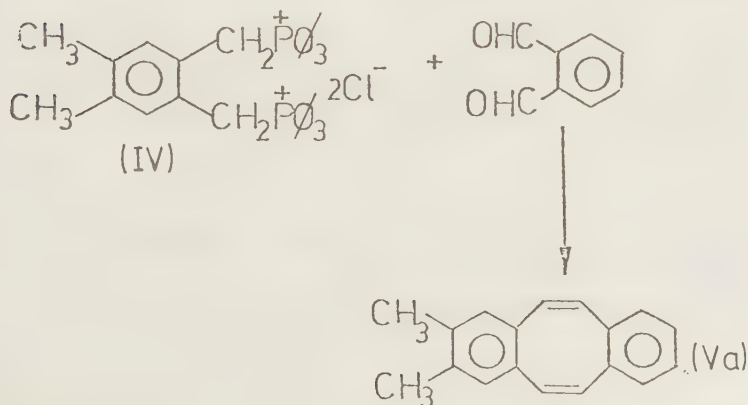
II. Umsetzung Phosphororganischer Verbindungen

- 1.) Der Plan, die Coronan-Moleküle durch Einwirkung des intermediär erzeugten Ylides IIa) auf 4,5-substituierte Phthalaldehyd-Derivate darzustellen, wurde nicht weiter verfolgt. In einer Modell-Reaktion konnte bei der Umsetzung des noch nicht bekannten Phosphoniumsalzes (II) mit Phthalaldehyd die Verbindung (III) nur in Spuren im MS-Spektrum nachgewiesen werden:



ϕ : Phenyl

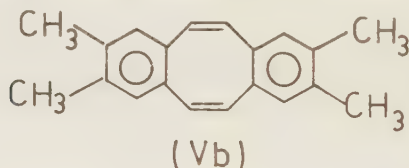
- 2.) Die "Bis-Wittig-Carbonyl-Olefinierung" wurde noch einmal im Hinblick auf die Synthese von Dibenzo(a,e)cycloocten-Derivaten mit Hilfe der Reaktion von (IV) und Phthalaldehyd zu (Va) überprüft.



Es zeigte sich, daß $\text{LiOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ und DMSO die beste Ausbeute an (Va) (10,5 % d. Th.) ergab. Die Umsetzung des 4,5-Dimethyl-Phthalaldehyds (für den eine bequeme Synthese zur Darstellung größerer Mengen gefunden wurde) mit (IV) unter diesen Reaktionsbedingungen ergab den Kohlenwasserstoff (Vb) aber nur in 6,1 % Ausbeute.

Mit einem Molekül-Modell werden anhand der bisher bekannten Elementarschritte der "Wittig-Reaktion" plausible Gründe für die niedrige Ausbeute an Dibenzo(a,e)cycloocten-Systemen gegeben.

- 3.) Durch Reaktion des Monophosphonium-Salzes (VIIIa) mit Isonitropropan / Natriumäthylat und spätere Zugabe des zweiten Äquivalentes Natriumäthylat konnte in einer "Eintopfreaktion" der Kohlenwasserstoff (Vb) in 15,3 % Ausbeute isoliert werden.



Die nach diesem neuen Synthese-Verfahren *) dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Für die benötigten Phosphonium-Salze werden Synthesen angegeben.**)
Den Reaktionsverlauf kann man so annehmen, daß die Halogenmethyl-Gruppe durch Isonitropropan/Natriumäthylat zur Aldehyd-Funktion oxidiert wird, die dann in bekannter Weise weiterreagiert.

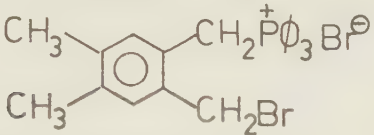
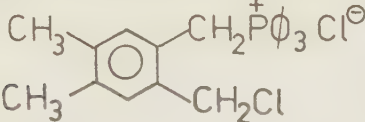
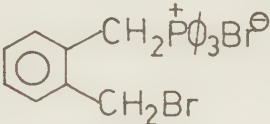
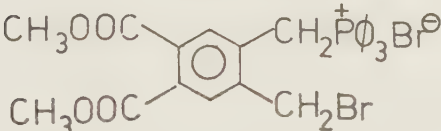
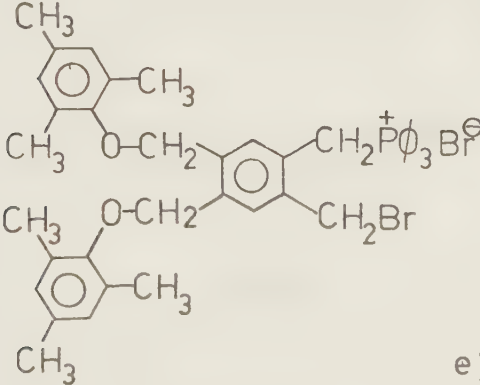
III. Ober Schwefel-organische Verbindungen

Mit der Synthese des 2, 11-Dithia-6, 7, 15, 16-Tetramethyl[3.3] orthocyclophan (XVI) wurde das Ziel verfolgt, den Kohlenwasserstoff (Vb) in einer höheren Ausbeute darzustellen.

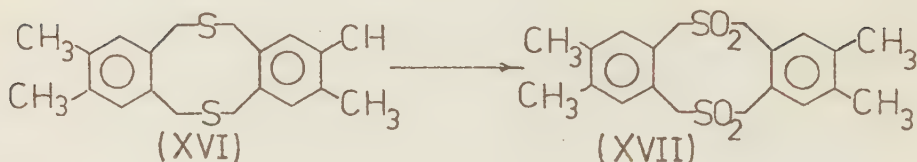
*) Das Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit nur zur Synthese von Dibenzo(a,e)cycloocten-Derivaten benutzt.

**) nicht für das o-Brommethyl-benzyl-triphenylphosphoniumbromid

Tabelle 2:

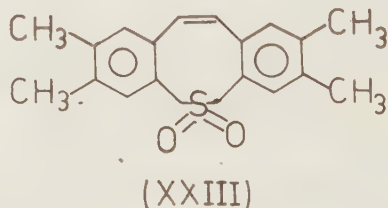
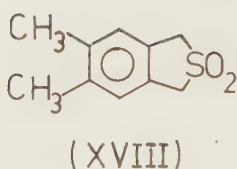
eingesetztes Phosphoniumsalz (VIII)	Kohlenwasserstoff	Ausbeute
 b)	(V b)	16 %
 a)	(V b)	15.3 %
 c)	(VII c)	3,5 %
 d)	(VII a)	2,4 %
 e)	(VII b)	8 %

Überführt man (XVI) in das zugehörige Sulfon (XVII)



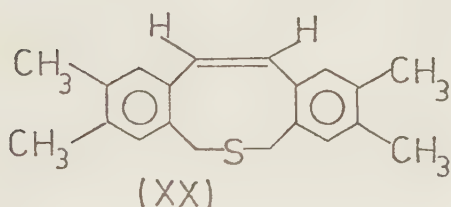
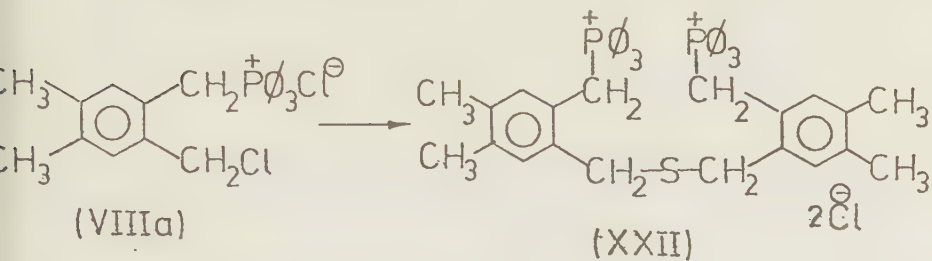
und läßt dieses mit $\text{CCl}_4/\text{KOH}/t\text{-Butanol}$ (C.Y. Meyer's Variante der Ramberg-Bäcklund-Reaktion) reagieren, so kann (Vb) nur in 0,1 % Ausbeute isoliert werden. Eine Steigerung der Ausbeute an (Vb) auf 2 % d. Th. gelingt durch Umsetzung von (XVII) mit *n*-Butyllithium und CuCl_2 (Methode von J.S. Grosser et al.). Auch die Überführung von (XVI) in (XVIa) und Abbau des Moleküls unter Stevensumlagerung mit nachfolgender Hoffmann-Eliminierung (Methode von V. Boeckelheide et al.) ließ den Kohlenwasserstoff (Vb) nur in 2 % Ausbeute entstehen. Eine Steigerung der Bildung von (Vb) auf 5 % ließ sich erreichen, wenn das primär gebildete, Stevens-umgelagerte, Produkt bei 180°C und 0,01 Torr behandelt wird.

Für das niedrige Entstehen des Kohlenwasserstoffs (Vb) werden Gründe angegeben, die dazu führten, die Darstellung des Kohlenwasserstoffs (Vb) über die Sulfone (XVIII) und (XXIII) zu versuchen.



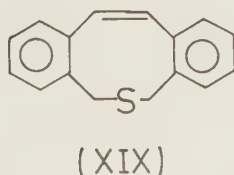
Während die Synthese des Sulfons (XVIII) nach bekannten Verfahren in der Literatur leicht möglich war, wurde eine verkürzte, neue Synthese des Thionin-Derivates (XXIII) gefunden.

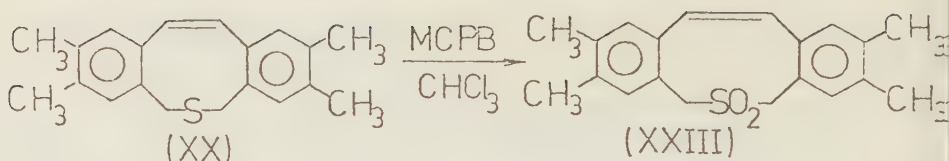
Durch Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf das Phosphoniumsalz (VIIa)



ließ sich die Verbindung (XXII) in hoher Ausbeute herstellen.

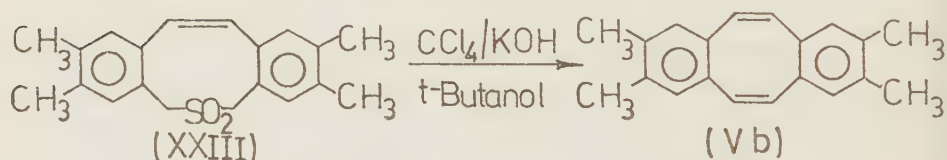
Überführung von (XXII) intermediär in das "Bis-Ylid" und nachfolgende Zugabe von NaJO_4 und DMSO ließ die Verbindung (XX) in überraschend guter Ausbeute (60 % d. Th.) entstehen. Die befürchtete Oxidation der Thioäthergruppierung zum Sulfoxid-Fragment trat nicht ein. Zur Absicherung dieser Methode wurde analog die Verbindung (XIX) dargestellt.





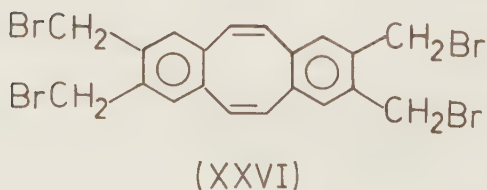
Die Überführung von (XX) in die Sulfonylverbindung gelang glatt mit m-Chlorperbenzoesäure in CHCl_3 .

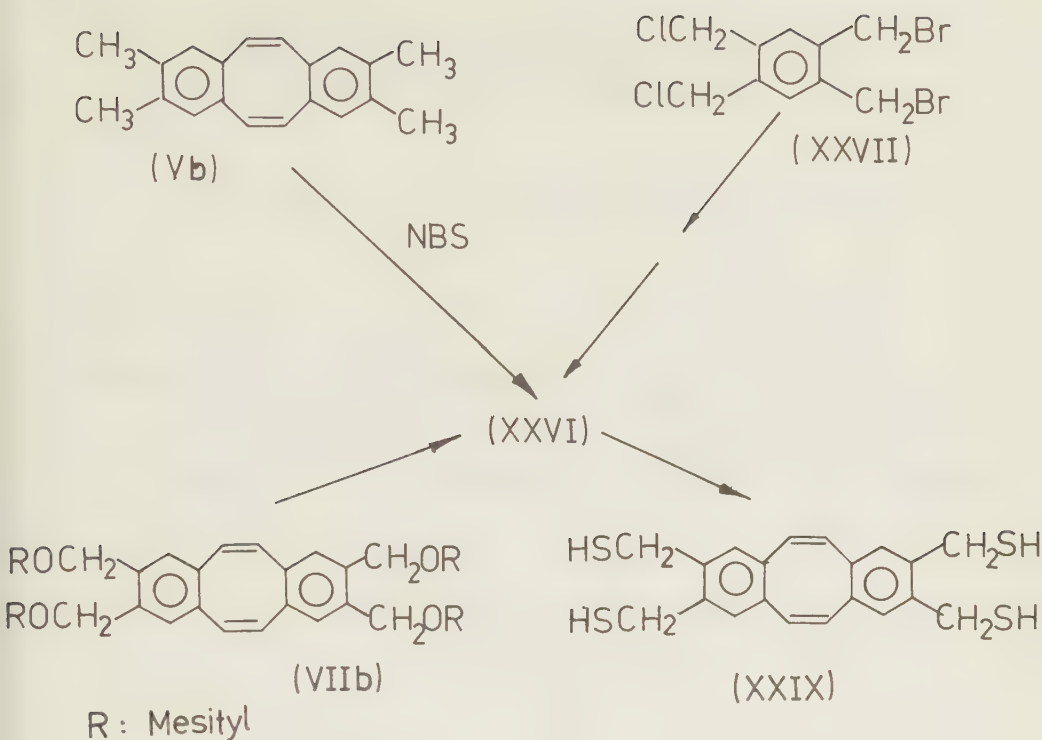
Die Reaktionen von (XVIII) und (XXIII) mit $\text{CCl}_4/\text{KOH}/t\text{-Butanol}$ zeigten ein unterschiedliches Ergebnis. Bei der Umsetzung von (XVIII) läßt



sich kein Kohlenwasserstoff (Vb) nachweisen, während beim Thionin-Derivat die Verbindung (Vb) nur in 2 % Ausbeute entsteht.

- IV. Die Darstellung der Tetrabrom-Verbindung (XXVI) durch Bromierung von (Vb) mit NBS in CCl_4 erwies sich als äußerst schwierig. Für einen 5 mmol Ansatz konnte die Ausbeute optimiert werden auf 14,5 % d. Th.





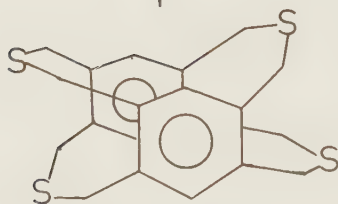
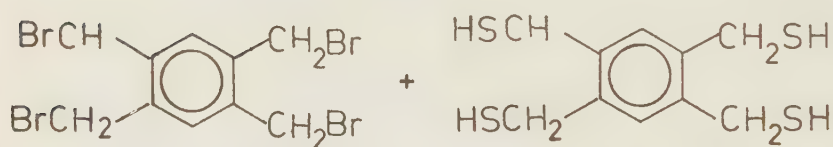
Der Plan, die Verbindung (XXVII) über 2 Stufen in die gewünschte Bromverbindung (XXVI) zu überführen, brachte ein nur bescheidenes Ergebnis (2 % Ausbeute an (XXVI) bezogen auf eingesetztes (XXVII)).

Neben Analyse und den spektroskopischen Daten konnte die Verbindung (XXVI) durch HBr-Spaltung von (VIIb) gesichert werden. Das hierbei isolierte Produkt ist in allen spektroskopischen Daten identisch mit der auf den beiden anderen Wegen erhaltenen Substanz.

Die Tetramercapten-Verbindung (XXIX) ließ sich nach der Thioharnstoff-Methode aus (XXVI) leicht herstellen.

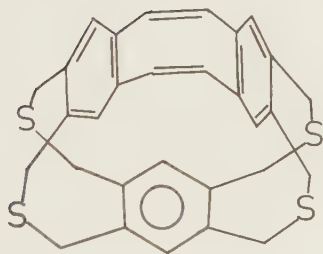
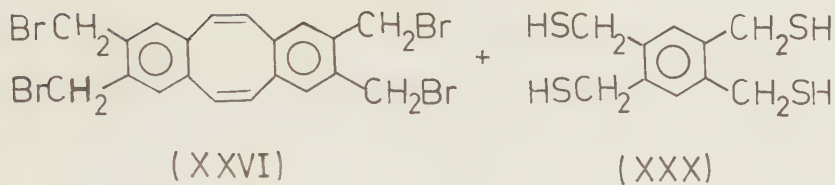
- V. Durch Einwirkung von Thioharnstoff auf 1, 2, 4, 5-Tetrabromdurol ließ sich die Verbindung (XXX) herstellen und dessen erneute Reaktion mit der Brom-Verbindung führt zur postulierten Verbindung (XXXI c).

Das Vorliegen von (XXXI c) läßt sich mit dem spektroskopischen Material vereinbaren.



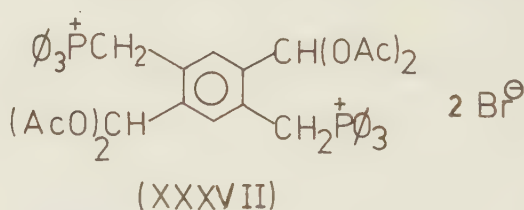
(XXXIc)

Analog dazu isoliert man bei der Umsetzung der Bromverbindung (XXVI) mit dem Tetramercaptan (XXX) ein Produkt, dessen postulierte Struktur (XXXII d) sich mit den spektroskopischen Befunden vereinbaren läßt.



(XXXII d)

VI. Es wird die Synthese des Acylal-Phosphonium-Salzes (XXXVII) beschrieben.



Die Umsetzung von (XXXVII) mit Natriumäthylat in abs. Äthanol führt aber nicht zur Isolierung der Coronan-Moleküle.

Lebenslauf

Wolfram Rieck,
geboren am 2.1.1941 in Königsberg/Ostpreußen als Sohn des Baurats
und Dezernenten Dr.-Ing. Kurt Rieck und seiner Ehefrau Edith Rieck,
geb. Meyer.

Von September 1947 bis Juli 1955 besuchte ich die Grundschule und
danach bis zum Abitur am 5. Juli 1959 die Oberschule in Köthen/
Sachsen-Anhalt.

Im WS 1961/62 begann ich das Studium der Fächer Bauwesen und Chemie
an der TH München, seit SS 1962 Chemie-Studium an der Universität
Erlangen-Nürnberg; Diplomchemiker-Vorprüfung im Juli 1965.

Bis November 1967 Unterbrechung des praktischen Teils des Studiums
aus gesundheitlichen Gründen; im Juli 1971 Diplomchemiker-Hauptprü-
fung.

Von September 1971 bis Juli 1972 Anfertigung der Diplom-Arbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann.



Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30

Tel. 09131-26197